



---

# Molekulare Funktionalisierung von Oberflächen für photoelektrochemische Sensoren und ihre mikroskopische Charakterisierung

---

Dissertation  
zur  
Erlangung des Doktorgrades  
der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.)

dem

Fachbereich Physik  
der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

**Johannes Völkner, M.Sc.**

aus  
Gießen

**Marburg, 2018**

Vom Fachbereich Physik der Philipps-Universität Marburg als Dissertation angenommen  
am: 19.10.2018

Erstgutachter:	Prof. Dr. Gregor Witte
Zweitgutachter:	Prof. Dr. Wolfgang Parak
Tag der mündlichen Prüfung:	01.11.2018
Hochschulkennziffer:	1180

# Kurzbeschreibung

Mithilfe photoelektrochemischer Biosensoren lassen sich biochemische Analyte in einer Lösung nachweisen, wobei deren Interaktion mit der biologisch selektiv sensibilisierten Oberfläche registriert wird. Das Messsignal entsteht nach Photoanregung halbleitender Nanopartikel (Quantenpunkte), die über eine molekulare Zwischenschicht an die Basis-elektrode gekoppelt sind. Dies ermöglicht die Integration mehrerer Sensortypen und damit die sukzessive Detektion mehrerer Spezies auf einem Bauteil. In vorliegender Studie wird die Machbarkeit dieses Konzepts demonstriert, insbesondere jedoch werden Teilsysteme des schichtweise aufgebauten Sensors und deren Grenzflächen untersucht.

Unter Anwendung komplementärer Techniken werden nasschemisch prozessierte selbst-assemblierende Monolagen (SAMs) aus Stilbendithiol charakterisiert, mit deren Hilfe Quantenpunkte auf einer Goldelektrode immobilisiert werden können. Letztes setzt hinreichende Ordnung innerhalb der Schicht sowie die Verfügbarkeit freier Thiolgruppen voraus, die beispielsweise durch Oxidation beeinträchtigt wird. Die Qualität der SAMs weist eine starke Abhängigkeit von Präparationsbedingungen auf, wie vom verwendeten Lösemittel, der Immersionstemperatur sowie den Umgebungsbedingungen während und nach der Filmformierung. Überdies stellt sich eine ungewöhnlich hohe thermische Stabilität heraus, die auf die Verbrückung von Molekülen zurückzuführen ist.

Eine zur Charakterisierung von SAMs mächtige Messtechnik stellt die Röntgennahkantenabsorptionsspektroskopie (NEXAFS) dar, wobei auf Basis des linearen Dichroismus an der C1s-Kante auf die mittlere molekulare Orientierung bezüglich der Oberfläche rückgeschlossen werden kann. Während bei  $\pi$ -konjugierten Systemen klar ausgeprägte  $\pi^*$ -Anregungen mit kollinearen Übergangsdipolmomenten zur Analyse herangezogen werden können, liegen diese bei aliphatischen Systemen wie Alkanthiolen nicht vor. Die relative Polarisierung und Oszillatorstärke der innerhalb der Moleküle angeregten elektronischen Übergänge ist allerdings mithilfe von dichtefunktionaltheoretischen Rechnungen zugänglich. In dieser Studie werden die den NEXAFS-Spektren des Modellsystems Octadekanthiol (ODT) zugrunde liegenden Resonanzen berechnet. Auf dieser Basis wird eine neue Strategie zur Bestimmung der Molekülorientierung anhand des experimentell beobachteten Dichroismus entwickelt und für ODT-SAMs auf Au(111) und polykristalliner Goldoberfläche angewendet.

Darüber hinaus sind organische Dünnschichten auf GaAs(001) Gegenstand der Untersuchung. Ausgehend von ODT, welches auf GaAs wie auf Goldoberflächen geordnete Monolagen ausbildet, wird die Oberflächenfunktionalisierung mit dem aromatischen Benzolthiol und Derivaten adressiert, mit der Intention, die Austrittsarbeit des Substratmaterials gezielt zu modifizieren. Hierbei implizieren C1s NEXAFS-Messungen jedoch eine geringe Bedeckung, isotrope Orientierung sowie starke Interaktion des  $\pi$ -konjugierten Ringsystems mit dem Substrat. Letztere ist ebenso bei Dünnschichten aus Pentacen erkennbar, die in erster Lage wesentlich stärker an die GaAs(001)-Oberfläche binden als in den darauffolgenden Lagen.





# Abstract

Photoelectrochemical sensors represent one means for the detection of biochemical analytes in solution, while they perceive its selective interaction with specifically sensitized surfaces. The signal generation follows the photoexcitation of semiconducting nanoparticles (quantum dots), which are coupled to the base electrode *via* a molecular interlayer. The design enables integration of multiple sensor schemes into one device and thus successive detection of several species. The feasibility of this concept is demonstrated in present work, however, primarily subsystems of this layered sensor design and their interfaces are investigated.

Using complementary techniques self-assembling monolayers (SAMs) of stilbenedithiol on gold surfaces are characterized. The immobilization of quantum dots on such wet chemically prepared films requires a sufficient degree of ordering within the layer and the availability of free thiol groups on top, which soon is impeded by their potential oxidation. The film quality shows a strong dependence on preparation parameters, such as used solvent, temperature and ambient conditions during and subsequent to the preparation. Further, a remarkably high thermal stability is found which is ascribed to bridging of individual molecules.

One widely used technique used for the characterization of SAMs is given by near-edge X-ray absorption fine structure (NEXAFS) spectroscopy. On base of the dichroism observed on the carbon K-edge it allows determination of the average molecular orientation with respect to the sample surface. In contrast to  $\pi$ -conjugated systems, which exhibit distinct  $\pi^*$ -resonances with collinear transition dipole moments and, thus, allow a rather straightforward analysis, aliphatic systems such as alkanethiols do not show such lines. However, the relative polarization and oscillator strength of various transitions can be determined employing density functional theory calculations. In present study they are applied in order to identify the resonances underlying to the NEXAFS spectra of the model system octadecanethiol (ODT). On that base a refined strategy for the deduction of the molecular orientation from an experimentally observed dichroism is developed and applied to ODT SAMs on Au(111) as well as polycrystalline gold surfaces.

Furthermore, organic thin films on GaAs(001) surfaces are analyzed. In addition to ODT, which forms well-ordered SAMs, aromatic benzenethiol and its derivatives are addressed, intending a specific variation of the substrate work function. However, NEXAFS data imply low coverage, isotropic orientation as well as strong interaction of the aromatic system and the substrate material. Such strong interaction is also deduced for thin films of pentacene, whose prime layer shows a substantially stronger binding to clean GaAs(001) surface as compared to subsequent layers.



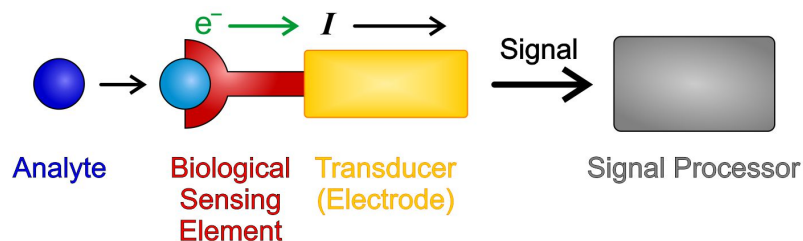
# Inhaltsverzeichnis

<b>Kurzbeschreibung / Abstract</b>	<b>i</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2 Material und Präparation</b>	<b>7</b>
2.1 Substratmaterial . . . . .	7
2.1.1 Gold . . . . .	7
2.1.2 Galliumarsenid . . . . .	8
2.2 Acenfilme . . . . .	10
2.2.1 Präparation und Wachstum . . . . .	10
2.2.2 Pentacen . . . . .	10
2.3 Selbstassemblierende Monolagen . . . . .	11
2.3.1 Übersicht . . . . .	12
2.3.2 Aliphatische Thiole . . . . .	13
2.3.3 Aromatische Thiole . . . . .	15
2.3.4 Dithiole . . . . .	15
2.4 Photoelektrochemische Biosensoren . . . . .	17
<b>3 Charakterisierungsmethoden</b>	<b>21</b>
3.1 Rastertunnelmikroskopie (STM) . . . . .	21
3.2 Rasterkraftmikroskopie (AFM) . . . . .	22
3.3 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) . . . . .	25
3.3.1 Prinzip . . . . .	25
3.3.2 Quantitative Auswertung . . . . .	26
3.3.3 Experimenteller Aufbau . . . . .	28
3.4 Röntgennahkantenabsorptionsspektroskopie (NEXAFS) . . . . .	29
3.4.1 Messprinzip . . . . .	29
3.4.2 Winkelabhängigkeit der Intensität . . . . .	30
3.4.3 Experiment . . . . .	32
3.4.4 Datennormierung . . . . .	34
3.4.5 Theoretische Modellierung . . . . .	36
3.5 Röntgenbeugung (XRD) . . . . .	37
3.6 Thermische Desorptionsspektroskopie (TDS) . . . . .	39
3.7 Kontaktwinkelmessung . . . . .	42
3.8 Weitere Methoden . . . . .	43
<b>4 Auf dem Weg zum lateral strukturierten photoelektrochemischen Multi-analysensor</b>	<b>45</b>
4.1 Struktur und thermische Stabilität von StDT-SAMs auf Au(111) . . . . .	46
4.1.1 Mikrostruktur der Monolage . . . . .	46
4.1.2 Chemische Ankopplung . . . . .	47

4.1.3	Molekulare Ordnung innerhalb des Films . . . . .	52
4.1.4	Thermische Stabilität der SAM . . . . .	53
4.2	Bindung und Stabilität typischer NP-Ligandenmoleküle . . . . .	56
4.3	Anwendung: Biosensor . . . . .	59
4.3.1	Sensor für Guanosinmonophosphat (GMP) . . . . .	59
4.3.2	QD-Adsorption auf SAM-modifizierter Oberfläche . . . . .	60
4.3.3	Kritische Betrachtung elektrochemischer Messungen . . . . .	61
4.3.4	Integrierter Mehrfachsensor: Strukturierung . . . . .	62
4.3.5	Miniaturisierung: Mikrostrukturierung mittels $\mu$ CP . . . . .	63
4.4	Zusammenfassung des Kapitels . . . . .	64
<b>5</b>	<b>Schritt zurück: Zuordnung und Diskussion der NEXAFS-Resonanzen von ODT-SAMs auf Gold</b>	<b>67</b>
5.1	Einleitung . . . . .	67
5.2	Experimentelle Daten . . . . .	69
5.3	Simulation der NEXAFS-Spektren . . . . .	72
5.3.1	Unterhalb des Ionisationspotentials . . . . .	73
5.3.2	Oberhalb des Ionisationspotentials . . . . .	75
5.3.3	Analyse des Orbitalcharakters . . . . .	75
5.4	Modellierung des Dichroismus . . . . .	77
5.5	Auswertung des gemessenen Dichroismus . . . . .	81
5.6	Zusammenfassung des Kapitels . . . . .	83
<b>6</b>	<b>Neue Wege: Organische Dünnsfilme auf Galliumarsenid</b>	<b>85</b>
6.1	Vorbereitung des Substratmaterials . . . . .	86
6.2	SAMs auf GaAs(001) . . . . .	89
6.2.1	Octadekanthiol . . . . .	89
6.2.2	Benzolthiol-Derivate . . . . .	93
6.3	PEN auf GaAs(001) . . . . .	97
6.3.1	Multilagenwachstum . . . . .	97
6.3.2	Monolagenwachstum . . . . .	100
6.4	Zusammenfassung des Kapitels . . . . .	102
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung &amp; Ausblick</b>	<b>105</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>109</b>
	<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>125</b>
	<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>127</b>
	<b>Danksagung</b>	<b>129</b>
	<b>Wissenschaftlicher Werdegang</b>	<b>131</b>
	<b>Liste der Publikationen</b>	<b>133</b>

Die Entdeckung neuartiger Phänomene und Effekte schürt zweierlei Bestreben. Zum einen möchte man das Erfahrene verstehen und den zugrunde liegenden Prozessen auf den Grund gehen, zum anderen möchte man das Potential des Neuen erkennen und die Möglichkeiten nutzen. Während bei Erstem mitunter Schritte zurück zu unternehmen sind und an Sensationsgehalt eingebüßt wird, hilft Zweites, die Faszination am Leben zu halten und für ein breites Feld zugänglich und nutzbar zu machen. Rasch findet man sich in einem Spannungsfeld zwischen Erforschung der Grundlagen und Entwicklung der Anwendung wieder.

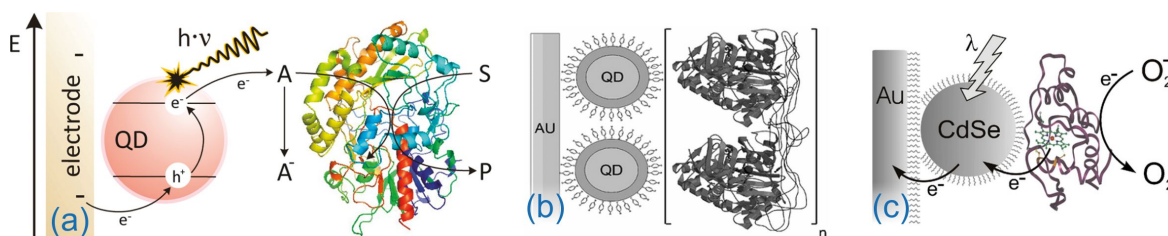
Ein Beispiel einer solchen Technologie, die gleichzeitig Ausgangspunkt und zentralen Gegenstand dieser Arbeit darstellt, repräsentiert der Biosensor. Anwendungsgebiete für zuverlässige Detektion biochemischer Spezies sind vielfältig. Beispielsweise ermöglicht der Nachweis krankheitsrelevanter Moleküle und Marker in Körperflüssigkeiten frühe Diagnostik und Prävention bei Infektionen genauso wie nicht-übertragbaren Krankheiten [1]. Zügige Detektion toxischer Komponenten in Lebensmitteln und Luft kann die öffentliche Sicherheit erhöhen und biologische oder chemische Kriegsführung mithilfe von bioanalytischen Instrumenten entlarvt werden. Diesbezüglich ist es erstrebenswert, mehrere Detektoren miniaturisiert in kompakten Systemen zu vereinen, was häufig durch den Begriff *Lab on a Chip* (LOC) phrasiert wird [2]. Hierbei sind Eigenschaften wie Portabilität, kleine finale Baugröße, geringer Energieverbrauch sowie ein hohes Maß an Kompatibilität mit biologischem und elektrischem Umfeld attraktiv [1–3].



**Abb. 1.1:** Schema eines elektrochemischen Biosensors, nach [3].

Grundlegendes Element eines Biosensors ist ein biologischer Messfühler. Er steht in Kontakt mit dem Testvolumen und durch Wechselwirkung mit dem nachzuweisenden Analyt wird hier eine Veränderung bewirkt, welche über einen Messwandler umgewandelt und schließlich als messbares Signal ausgegeben wird. Dieses wird in der Folge integriert, verstärkt und weiter prozessiert, um schließlich ein Messsignal darzustellen, das in Abhängigkeit zur Konzentration des Analyts steht (vgl. Abb. 1.1) [3]. Der Messfühler kann beispielsweise ein Enzym sein, das eine Redoxreaktion katalysiert, durch die ein mittels Elektrode nachweisbarer Elektronentransfer stattfindet. Durch den Einsatz eines derartigen biologischen Akteurs, der eine höchstgradig spezifische Interaktion bewirkt, besteht ein solcher elektrochemischer Sensor durch ein hohes Maß an Selektivität. Durch Vermittlung anhand eines elektrischen Signals gesellt sich eine hohe Sensitivität dazu [3–5].

Bei lichtadressierbaren Sensoren wird das Signal abhängig von der Beleuchtung der Elektrode gemessen. Damit ist der Ort der zu detektierenden Reaktion über einen Lichtstrahl definierbar, was räumliche Auflösung ermöglicht. Auf einem Bauteil können somit in verschiedenen Regionen unterschiedliche Sensortypen untergebracht werden, um sie unabhängig voneinander auszulesen. Auf diese Weise kann man ressourcenschonend in einem Messvolumen mehrere Analyte detektieren. Photoelektrochemische Nachweiselektroden stellen damit eine attraktive Option im Hinblick auf LOC-Bauteile dar [5]. Im Gegensatz zu anderen bioanalytischen Systemen, die bereits ausgereift und im alltäglichen Gebrauch zu finden sind, handelt es sich bei jenen bisher in der Regel um Konzeptstudien, die noch in ihren Kinderschuhen stecken und bei denen es an Robustheit, Langzeitstabilität und Reproduzierbarkeit mangelt. Ihre Funktionsweise geht auf lichtadressierbare potentiometrische Sensoren (LAPS) zurück, die bereits vor drei Jahrzehnten eingeführt wurden [6]. Mit ihnen können durch auf einem Halbleiter(HL)-Substrat nebeneinander angeordnete Oberflächenstrukturen positionsabhängig verschiedene biochemische Reaktionen in Lösung nachgewiesen werden. In der Folge wurde das Konzept auf mehrschichtige Systeme übertragen, die den involvierten HL von der Basiselektrode auf eine weitere Lage übertragen, die aus halbleitenden Nanopartikeln (NPs), sogenannten Quantenpunkten (engl. *quantum dots*, QDs), besteht [4, 5, 7–11]. Durch eine darauf ankernde Modifizierung mit Biomolekülen wird auf effektive Weise biologische Selektivität erreicht, die eine Vielzahl verschiedener Sensortypen ermöglicht, wobei ein Photostrom als Messsignal fungiert. Inzwischen existieren diverse Systeme, mit deren Hilfe verschiedene Analyte aus Lösung photoelektrochemisch detektiert werden können, darunter die Zucker Glukose [12] und Sarkosin [13] (Schemata in Abb. 1.2 (a,b)) sowie Wasserstoffperoxid [14]. Es hat sich hierbei eine Verankerung der QDs auf der darunterliegenden Elektrode (üblicherweise aus Gold) durchgesetzt, die auf dem Einbringen einer Zwischenschicht aus bivalenten Molekülen beruht [5, 7]. Diese binden sowohl an die Elektrode, als auch an die Nanokristalle und sorgen somit für Stabilität sowie einen definierten Abstand zwischen beiden Kompartimenten. Weiterführendes Ziel ist nun die Integration verschiedener Sensoren in einer Messelektrode, um mit einem System mehrere Analyte sequentiell in Lösung detektieren zu können, wobei der Detektionsort über das auslesende Licht bestimmt wird.



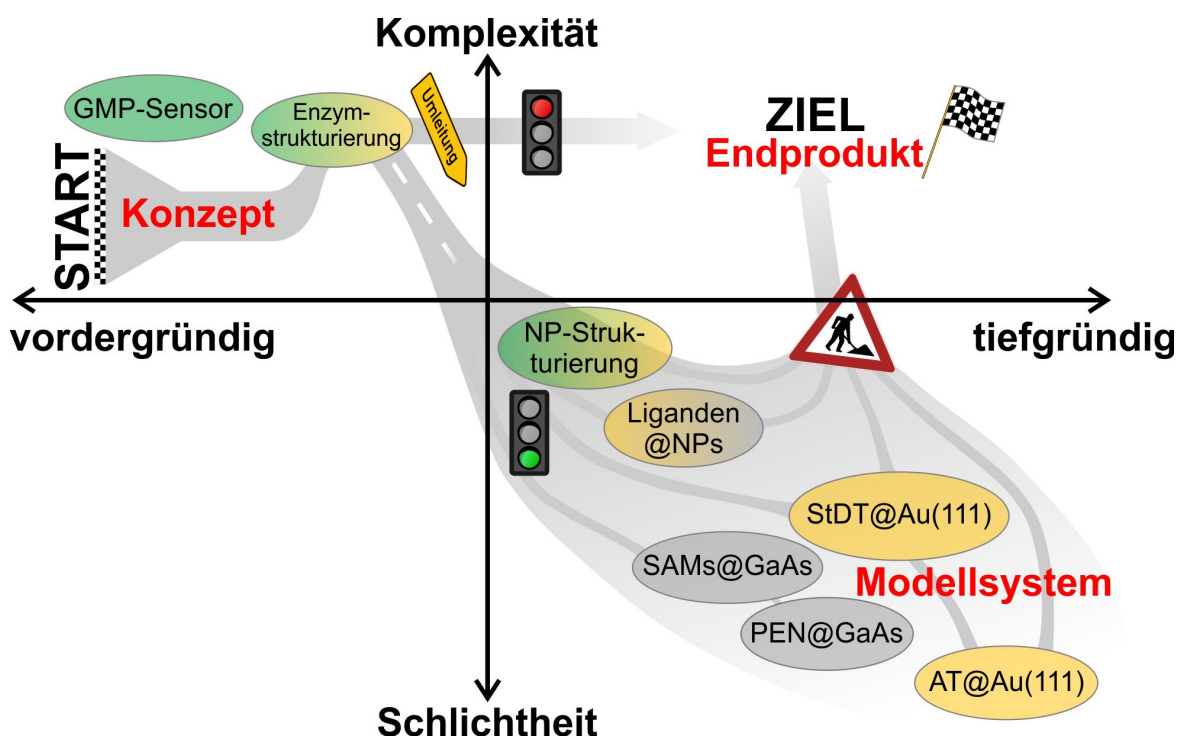
**Abb. 1.2:** Schemata zur Architektur photoelektrochemischer Biosensoren zum Nachweis von (a) Glukose (aus [12]), (b) Sarkosin [13] und (c) Superoxidradikalen [10] in Lösung.

Nach Einführung des neuen Detektorprinzips wurden demnach schnell Konzepte ausgearbeitet, in denen verschiedene Bestandteile kombiniert sind. Schemabilder wie in Abb. 1.2 sind rasch skizziert und mithilfe systematischer elektrochemischer Messungen

lässt sich die Funktion eindrücklich nachweisen. Derartige Konzeptstudien sind notwendig und wichtig und bringen die Forschung, Ideenwelt und ihre Sichtbarkeit voran. So wurde an dieser Front im Rahmen der vorliegenden Arbeit ein neues Sensorkonzept zur Detektion des Nukleotids Guanosinmonophosphat (GMP) erarbeitet und präsentiert [15]. Man muss sich allerdings bewusst sein, dass die schlichten Schemata, die man zeichnet, auf molekularer Größenskala nicht der Realität entsprechen. Dies gilt insbesondere dann, wenn die Komplexität zunimmt und Systeme aus mehreren Schichten bestehen, deren Präparation parallele oder aufeinanderfolgende Prozessschritte erfordert und/oder Makromoleküle beinhaltet. Zum Beispiel ist eine kristalline Ordnung von Festkörpern aus organischer Materie lediglich in limitierter Größenordnung gegeben, sodass innerhalb einer Schicht mit hoher Wahrscheinlichkeit Domängengrenzen vorliegen. Ober- und Grenzflächen sind nicht beliebig glatt, da oft Mischprozesse oder Entnetzung stattfinden. Überdies neigen Materialien auf organischer Basis zu Degradation bei Standardbedingungen, was insbesondere in Hinblick auf die vorgesehene Anwendung in wässriger Lösung eine Herausforderung darstellt [16–18]. Solche Phänomene schränken die Performance mehrschichtiger Detektionssysteme ein, vor allem jedoch reduzieren sie erheblich ihre Zuverlässigkeit, Stabilität und Reproduzierbarkeit, die zu ihrer Etablierung dringend vonnöten sind.

Um störende Effekte zu eliminieren, müssen diese zunächst identifiziert und analysiert werden. Dies hat nicht nur am Sensorsystem an sich sondern auch an den intrinsischen Eigenschaften der einzelnen Komponenten zu erfolgen. Es schärft das konzeptionelle Bild der Systeme und ermöglicht gezielte Modifikation und Optimierung der Prozessparameter, um sowohl Langlebigkeit und geringere Varianz und Ausfallquote zu erreichen als auch die Vorhersagbarkeit für unbekannte neuartige Systeme zu verbessern. Dazu reicht eine rein phänomenologische Betrachtung häufig nicht aus. Ein tiefes Verständnis über grundlegende Prozesse in komplexen anwendungsnahen Systemen kann nur schwerlich durch Untersuchungen am Gesamtsystem (quasi *in vivo*) erlangt werden, wie im Schaubild in Abb. 1.3 durch eine rote Ampel versinnbildlicht. Mehrere Effekte sind miteinander verquickt oder überlagert und schwer zu separieren, darüber hinaus gelangen theoretische Modellierungen allein schon aufgrund limitierter Rechenkapazität an ihre Grenzen. Stattdessen gilt es, hinsichtlich der Implementierung weiterer exklusiver Funktionen einen Gang zurückzuschalten, etwas Fahrt herausnehmen und Umwege in Kauf zu nehmen, um sich letztendlich auf dem Pfad der Erkenntnis entlang schreitend auf das Ziel des zuverlässigen Endprodukts hinzubewegen (grüne Ampel), welches hier durch den ortsauflösenden Multianalysensor repräsentiert wird. Die Umleitung gabelt sich in mehrere Wege, da bei zusammengesetzten Strukturen einzelne Bestandteile separat näher zu beleuchten sind, ehe sie wieder zusammengefügt werden. Dabei ist eine starke Vereinfachung und das Herunterbrechen auf die wesentlichen Kernfragestellungen notwendig, wozu die Einführung wohldefinierter Strukturen und Modellsysteme (*in vitro*) unablässig ist, insbesondere wenn es zum Abgleich mit theoretischen Modellen kommt. Auf diese Weise kann man aufwändige Vorarbeiten zur allgemeinen Machbarkeit umgehen, alternative Materialien explorieren und neue Stränge ins Gefüge einweben. Freilich ergeben sich in der Rückübertragung auf anwendungsnahe und komplexere Terrains erneut zu überwindende Hürden. Die einzelnen Subsysteme, die sich ausgehend





**Abb. 1.3:** Schematisches Verlaufsdiagramm mit den Forschungsthemen vorliegender Studie.

von dem Konzept des ortsauflösenden Sensors ergeben und im Rahmen dieser Arbeit als thematische Schwerpunkte behandelt werden, sind in Abb. 1.3 innerhalb einer Matrix von Komplexität und Tiefgründigkeit eingebettet<sup>1</sup>.

Da es sich im Fall des photoelektrochemischen Sensors um ein kombiniertes System mit Schichtdicken im Bereich weniger Nanometer handelt, spielen Oberflächen, respektive Grenzflächen, in der Betrachtung eine zentrale Rolle. Der Schwerpunkt dieser Studie liegt auf der kontrollierten Funktionalisierung von Oberflächen, im Wesentlichen mittels organischer Moleküle. Im Gegensatz zum Substratmaterial liegen diese in Form von Dünnschichten vor, die trotz lediglich geringer Menge an Material dessen Oberflächeneigenschaften merklich variieren [20–24]. Zu ihrer Charakterisierung kommen folglich ausnahmslos oberflächensensitive Methoden infrage.

Im behandelten Sensorkonzept werden als molekulare Linker, die die metallische Elektrode und halbleitende QD-Lage miteinander verbinden, üblicherweise Dithiole integriert [5, 7]. Sie müssen neben einer stabilen Ankopplung einen vernünftigen Abstand regeln und zudem Ladungstransfer zwischen beiden Schichten ermöglichen. Gleichzeitig gilt es, direkten Kontakt zu vermeiden, um eine Löschung der QD-Anregung (engl. *quenching*) am Metall zu verhindern. Sie stellen somit eine wesentliche Komponente im Sensor dar. Auf eine passende Oberfläche aufgebracht, formieren sie sich selbstständig in einer monomolekularen Schicht (selbstassemblierende Monolage, SAM). Ihre Dicke, Dichte, Komposition, Stabilität und Qualität wirkt sich grundlegend auf die Performance des Sensors aus. In vorangegangener Studie erwies sich hinsichtlich Effizienz, Signal-zu-Rausch-Verhältnis, Drift und Langzeitstabilität Stilbendithiol (StDT) als vorteilhaft

<sup>1</sup>In Anlehnung an *Der Content Radar* [19].



gegenüber anderen Kandidaten [14]. Sein  $\pi$ -konjugiertes Rückgrat (engl. *backbone*) erhöht die Leitfähigkeit, allerdings handelt man sich Empfindlichkeit gegenüber Luft- und Photooxidation ein [25]. Die Präparation und Analyse von SAMs diesen Moleküls auf präferentiell (111)-orientierten Goldoberflächen (Au(111)) stellt einen Kernaspekt dieser Arbeit dar. Im Laufe des Projekts erwies sich das System als sehr empfindlich gegenüber Präparationsbedingungen und wenig robust, teils wurden gar widersprüchliche Ergebnisse erhalten.

Ein Abzweig von dieser holprigen Strecke führt zum Modellsystem für SAMs auf Gold, welches durch Alkanthiole (ATs) repräsentiert ist. Da sich auf Basis dieser Moleküle zuverlässig hochgeordnete Filme herstellen lassen, die sich wesentlich stabiler als Stilbendithiol-SAMs erweisen, bietet sich dieses System dazu an, sich der Verfeinerung der Auswertung von Messdaten zu widmen, die mittels Röntgennahkantenabsorptionsspektroskopie (NEXAFS) gewonnen werden [26]. Die dazu hier erstellte Routine geht auf eine quantenchemische Betrachtung der Moleküle zurück und bildet damit physikalische Vorgänge auf mikroskopischer Ebene ab. Sie wurde vergleichend angewendet auf SAMs, die zum einen auf Goldoberflächen deponiert sind, die eine kristalline Vorzugsorientierung aufweisen, zum anderen auf raueren und weniger definierten polykristallinen Oberflächen, wie sie in der Regel als Elektrodenmaterial in Bauelementen Einsatz finden [27, 28]. So wird vom wohlkontrollierten prototypischem System einen Schritt entlang des Pfades hin zur Anwendung gegangen. Des Weiteren wurde in der Folge das Substrat variiert, indem ein halbleitendes Material herangezogen wurde, in diesem Fall der technologisch weit verbreitete III–V-Verbindungshalbleiter Galliumarsenid. Die Kombination von anorganischem HL und (Bio-)Organik eröffnet ein neues Feld potentieller Anwendungsmöglichkeiten, z. B. biologisch sensitive Hybridsysteme [29–31]. Als extrem glattes Substrat lässt GaAs(001) prinzipiell eine langreichweitige Ordnung der Moleküle innerhalb einer SAM erwarten. Allerdings erweist sich bei der Adsorption verschiedener Thiole die Degradation der Oberfläche in Form von Oxidation und Verunreinigung als große Herausforderung, die eine besondere Behandlung des Substrats erforderlich macht [32]. Diese Anfälligkeit ist bedingt durch dessen hohe Reaktivität, die sich ebenfalls bei der Adsorption nominell van-der-Waals-gebundener organischer Dünnschichten niederschlägt [33–35]. Um diesen Effekt näher zu beleuchten, wurde Pentacen (PEN) auf GaAs(001) deponiert, welches ein viel erforschtes und typisches Modellmolekül darstellt [36], über das der Einfluss des Substrats an der anorganisch-organischen Grenzfläche mit hoher Vergleichbarkeit analysiert werden kann.

Galliumarsenid kann weiter gewissermaßen als planares Pendant zur gewölbten Oberfläche halbleitender Nanokristalle gesehen werden. Diese sind von der Synthese aus von Ligandenmolekülen umgeben, um in Suspension keine Agglomerate auszubilden, sondern isoliert vorzuliegen [11]. Ausprägung und Stabilität dieser Hülle sind wegweisend für die gezielte Anbindung bivalenter Linkermoleküle und wurden daher im Rahmen dieses Projekts untersucht. Da hierbei mehrere vergleichsweise große Moleküle involviert sind und die Oberfläche viele Singularitäten aufweist, ist dieses Thema bezogen auf Abb. 1.3 bei größerer Komplexität zu verorten als zuvor erläuterte SAMs auf planaren Oberflächen. Vergegenwärtigt man sich die Dimensionen der beteiligten Entitäten

(1–3 nm Moleküllänge, etwa 5 nm NP-Durchmesser), erkennt man zügig, dass diese Fragestellung einer kritischen Auseinandersetzung bedarf. Um einen Ansatzpunkt zu finden, wurde hier erneut das Modellsystem AT auf Gold eingeführt, nun mit Au-NPs als Substratmaterial, mit dessen Hilfe grundlegendes Verständnis über den lokalen und globalen Ligandenaustausch auf einem Nanokristall gewonnen werden sollte. Der Grad der undefiniertheit erhöht sich weiter, wenn regelmäßige Strukturen von Nanopartikeln als Schritt hin zur orts aufgelösten photoelektrochemischen Detektion erzeugt werden. Hierbei wird zum einen ein Konzept verfolgt, das zunächst auf Ebene der Vermittlerschicht angreift, um darauf partiell Nanopartikel zu verankern, zum anderen wird versucht, unmittelbar Strukturen von NPs auf eine geschlossene selbstassemblierte Monolage aufzubringen. Die nächste Schicht, die aus Enzymen besteht und somit ein weiteres Mehr an Komplexität mit sich bringt, wird indes nicht in regelmäßigem Muster strukturiert, sondern punktuell aufgebracht, um die prinzipielle Machbarkeit der Integration mehrerer Detektionsorte auf einer Elektrode zu prüfen.

Zusammenfassend widmet sich die vorliegende Arbeit anhand mehrerer Fragestellungen, die sich aus der Konzeption eines photoelektrochemischen Biosensors ergeben, dem Verständnis grundlegender Prozesse an den in diesem enthaltenen Grenzflächen. Das komplexe mehrschichtige System wird dabei auf kleinere Untereinheiten verschiedenen Levels an Definiertheit und Größenskala heruntergebrochen, die separat meist mithilfe von Modellsystemen adressiert werden. Auf dem Pfad der Erkenntnis ist die Straßenführung nicht vollständig voraussehbar. Immer wieder eröffnen sich neue Abzweige und Baustellen, die im Navigationssystem zuvor nicht vermerkt waren, doch die es zu erkunden gilt, um über Umwege dem Ziel näher zu kommen.

Die vorgestellten Studien umfassen sowohl in der Wahl des Substrats als auch des organischen Adsorbats zwei Klassen. Bei Erstem ist zwischen dem Metall Gold und Halbleiter GaAs zu unterscheiden, bei Zweitem zwischen einem Acen-Dünnsfilm und einer selbstassemblierenden Monolage. Letzte können als Art Haftvermittler für organische Dünnsfilme eingesetzt werden [37], so findet sich eine Kombination von Acen und SAM zum Beispiel in elektronischen Bauteilen wieder [27, 28].

## 2.1 Substratmaterial

Das Substrat beeinflusst wesentlich das Wachstum der aufgetragenen organischen Lage. Eigenschaften wie Qualität, Morphologie, Grad der Ordnung und Orientierung der Moleküle hängen von Material und Güte des Substrats ab.

### 2.1.1 Gold

Als edles Metall, an das Thiole allerdings kovalent binden können, eignen sich Goldoberflächen hervorragend als Substrat für Organothiol-SAMs. Die Verfügbarkeit und Prozessierbarkeit von Gold machen es zu dem meist studierten Substratmaterial im Hinblick auf diese Art von Monolagen. Aufgrund der hohen Leitfähigkeit bietet es sich für elektronische Anwendungen an, die Reaktionsträgheit mit Sauerstoff ermöglicht Präparation ohne die Notwendigkeit von Schutzatmosphäre oder Ultrahochvakuum (UHV) und zudem ist Gold ungiftig gegenüber biologischen Systemen. Dies steht im Kontrast zu z. B. Silber, auf dem sich zwar hochgeordnete SAMs ausbilden können, doch das an Luft leicht oxidiert sowie auf Zellen toxisch wirkt [22]. Für die Qualität und Ordnung von SAMs spielt die mikroskopische Beschaffenheit der Goldoberfläche eine entscheidende Rolle. Im Wesentlichen wird zwischen einkristallinen und polykristallinen Substraten und Oberflächen mit Domänen überwiegend einer Orientierung unterschieden. Dabei sind Erst- und Letztgenannte für Grundlagenstudien relevant, insbesondere im Abgleich mit theoretischen Modellen zur Erforschung von Substrat-Adsorbat-Kopplung, in denen in der Regel das Substrat als perfekt kristallin angenommen wird. Polykristalline Oberflächen wiederum spielen bei technischen Anwendungen eine Rolle und besitzen dadurch Forschungsrelevanz. Statt massive Goldkristalle zu verwenden, werden in der Regel dünne Schichten auf geeigneten Trägermaterialien abgeschieden, wenige bis wenige Hundert Nanometer dick, beispielsweise mittels Sputter- oder Elektrodeposition oder physikalischer Gasphasenabscheidung (*physical vapor deposition*, PVD). Auf Glas oder (nativ oxidiertem) Siliziumwafer entstehen polykristalline Schichten, wobei eine stabile Ankopplung zum Substrat durch einen Haftvermittler wie einer Titanzwischen-schicht erreicht wird [21, 38]. Pseudo-Einkristalle mit (111)-Orientierung lassen sich durch PVD auf Glimmer (*mica*) herstellen. Dieses hygroskopische Schichtsilikat kann leicht zwischen zwei Lagen gespalten werden und weist dann eine Oberfläche mit oktaedrischen (100)-Facetten auf, was epitaktisches Wachstum von Gold ermöglicht [38]. Als Fläche

niedrigster Energie im fcc-System bildet sich eine hexagonale Au(111)-Oberfläche aus [21, 22], die sich in einer Art Hügellandschaft mit flachen kristallinen Terrassen von bis zu mehreren 100 nm Ausprägung offenbart [39]. Durch nachträgliches Heizen in einer Propan- oder Butan-Sauerstoff-Flamme (*Flame-annealing*) oder im Ofen lassen sich die Domänen verschmelzen und damit noch weiter vergrößern. Die Kristallinität erhöht sich [21, 38, 39], allerdings stellt sich schnell unerwünschtes Inselwachstum ein und die Reproduzierbarkeit ist limitiert. Daher wird häufig im UHV Heizen mit Ionenätzen (*Sputtern*) kombiniert, wobei durch Bombardement mit Argonionen im UHV die obersten Schichten abgetragen und damit sowohl Inseln abgeflacht als auch die Oberflächen gereinigt werden.

**P** Für diese Studie wurden als polykristalline Goldsubstrate etwa 15 nm dicke Schichten verwendet, die mittels *Sputterdeposition* (POLARON SEM coating system, 1.4 kV Spannung, 10 mA Sputterstrom) auf nativ oxidierte, polierte Silizium-(100)-Wafer (Siegert Wafer GmbH) abgeschieden worden waren (Au/SiO<sub>2</sub>). Sie sind inert, stabil in Lösung und Vakuum, allerdings anfällig gegenüber mechanischer Belastung. Später fanden für elektrochemische Studien außerdem auf Glas (500 µm Dicke) abgeschiedene Goldschichten (200 nm) Verwendung, wobei eine Titanzwischen-schicht (20 nm) als Haftvermittler fungiert (Au/Ti/Glas, über Shuang Zhao, Fachbereich (FB) Physik, Philipps-Universität (U) Marburg). Für Einkristallstudien (Au(111)) wurden *via* PVD auf Glimmer deponierte Goldfilme von etwa 100 nm Dicke eingesetzt (Au/Mica), die durch *Flame-annealing* (durchgeführt von Dr. Asif Bashir, MPIE Düsseldorf) oder Sputtern und Heizen (Sputtern mit 800 eV und 3 µA für 15 min bei orthogonalem Ar<sup>+</sup>-Einfall und  $T < 520$  K, Heizen bis 730 K) weiter prozessiert oder jedoch ohne weitere Behandlung benutzt wurden.

## 2.1.2 Galliumarsenid

Aus der heutigen Halbleiterindustrie sind III–V-Verbindungshalbleiter nicht mehr wegzudenken. Durch Wahl und Zusammensetzung der Elemente aus dritter und fünfter Hauptgruppe des Periodensystems lassen sich die elektrischen Eigenschaften verändern, insbesondere die Bandlücke. Dies stellt einen wesentlichen Vorteil gegenüber Elementhalbleitern wie Silizium dar. Durch Dotierung mit Fremdatomen kann die Leitfähigkeit zwischen halbisolierend (undotiert) und halbleitend (dotiert) eingestellt werden. III–V-HL werden über epitaktisches Wachstum oder in größerem Maßstab als Einkristalle aus der Schmelze hergestellt (binär) und kristallisieren üblicherweise in der Zinkblende-Struktur. Prominenter Vertreter ist Galliumarsenid (GaAs) mit einer direkten Bandlücke von etwa 1.42 eV (bei Raumtemperatur) [40, 41], das heutzutage standardmäßig in elektronischen Bauteilen Anwendung findet. Es ist somit kommerziell erhältlich, typischerweise in Form eines (001)-orientierten Wafers<sup>1</sup>, und bietet sich als Substratmaterial für grundlegende Studien an. Durch nicht-abgesättigte Bindungen (*dangling bonds*) rekonstruieren GaAs-Oberflächen. So liegt die technisch relevante polare Ga- oder As-terminierte (001)-Oberfläche üblicherweise mit einer Dimer-Reihen-Struktur vor [42, 43]. Überdies ruft starke Reaktivität unter Atmosphärenbedingungen

<sup>1</sup>Aufgrund ihres quadratischen Gitters ist die (001)- äquivalent zur (100)-Fläche.

wie beispielsweise bei Silizium instantan Oxidation sowie feste Anbindung anderer Kontaminanten hervor. Die rund 3 nm dicke native Oxidschicht [32] kann durch Ätzprozesse entfernt werden, z. B. mit HCl [44–46], H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oder NH<sub>4</sub>OH [47–49] bzw. Kombinationen [50–54]. Neue Reaktionen können durch Arbeiten unter Schutzatmosphäre (Glovebox) und mit getrockneten und entgasten Lösemitteln oder im UHV unterbunden werden. Dabei ist zu beachten, dass im Verbund die Stöchiometrie erhalten bleibt, d. h. eine Spezies sich nicht anreichert. Ebenso kann die Oberfläche durch Sputtern und Heizen gereinigt werden [34, 55], wobei hierbei die Gefahr besteht, die Kristallinität zu zerstören und eine Amorphisierung der Oberfläche herbeizuführen [56–58]. Zu hohes Heizen (ab etwa 350°C) führt zu Diffusion von Arsen aus dem Verbindungs-HL. Diesem Prozess kann durch gleichzeitiges Angebot von As-Präkursoren entgegengewirkt werden [43, 54]. Alternativ zur Prozessierung sauberer reaktiver Oberflächen wird die Oberfläche häufig gezielt passiviert, beispielsweise mit Schwefel oder Selen, um unerwünschte Reaktionen auszuschließen oder auch organische Adsorbate zu schützen [33–35, 46]. Entsprechend binden ebenso Organothiole an GaAs (Ga–S und As–S), wobei sie eine koordinative Bindung eingehen, die schwächer als die kovalente Bindung an Gold ist [53]. Die Filmbildung geschieht zudem langsamer [47, 50]. Durch die Formierung von SAMs wird der Oxidation der Oberfläche entgegengewirkt [46, 47, 59–62]. Bei ihrer Präparation spielt die Wahl des Lösemittels eine kritische Rolle [53, 59], außerdem wird von effizienterer Anbindung durch Zugabe von Wasser [49] oder Ammoniumhydroxid (NH<sub>4</sub>OH) als Reduktionsmittels berichtet [47, 50, 53].

**P** Im Rahmen präsentierter Studie fanden undotierte, halbisolierende, einseitig polierte GaAs(001)-Wafer Verwendung (*epitaxy ready polished wafers*, N<sub>2</sub>-verpackt, Wafer Technology Ltd.). Verschiedene Präparationsmethoden wurden angewandt, um eine definiert kristalline und saubere Oberfläche zu erhalten, darunter das Ätzen mit NH<sub>4</sub>OH (entgaste (ursprünglich) 30 %-ige wässrige Ammoniaklösung) für rund 5 min mit anschließendem Spülen in absolutem, sauerstoff- und wasserfreiem Lösemittel (ROTISOLV® HPLC Gradient Grade, min. 99.9 %), durchgeführt in Stickstoffatmosphäre (Glovebox mit H<sub>2</sub>O- und O<sub>2</sub>-Anteil von je < 1 ppm)<sup>2</sup>, oder Sputtern (500–600 eV, 2.5–3.0 µA, bis zu 15 min bei orthogonalem Einfall und  $T < 400$  K) und Heizen im Vakuum (bis max. 640 K). Als Alternative wurde ein epitaktisch überwachsender GaAs(001)-Wafer verwendet, der ohne Luftkontakt zur weiteren Prozessierung in die Glovebox oder Vakuumanlage eingebracht wurde. Zur Herstellung war der Wafer geätzt und geheizt worden, woraufhin mit den Präkursoren Triethylgallium und Tertiärbutylarsin bei einer Substrattemperatur von 625°C mit einer Rate von etwa 0.5 nm/s eine 250 nm dicke GaAs-Schicht aufgebracht wurde (durchgeführt von Christian Fuchs, FB Physik, U Marburg).

<sup>2</sup>Atmosphärische Luft enthält etwa 21 Vol.-% Sauerstoff, d. h. 210 000 ppm, und je nach Luftfeuchtigkeit bis zu 4 Vol.-%, also 40 000 ppm, Wasserdampf [63].

## 2.2 Acenfilme

Ein Teil dieser Arbeit handelt von organischen Adlagen aus Pentacen, die einige Nanometer dick sind und somit mehrere Lagen des Moleküls bzw. eines daraus geformten Kristalls umfassen.

### 2.2.1 Präparation und Wachstum

Organische Dünnschichten lassen sich im Vakuum mittels organischer Molekularstrahlabscheidung deponieren (OMBD, von engl. *organic molecular beam deposition*). Hierbei befindet sich das Molekül als Pulver in einem Tiegel, der unter UHV-Bedingungen gezielt geheizt werden kann, bis die Sublimation des Materials einsetzt. So entsteht ein Molekularstrahl aus dem Tiegel, in dem das Substrat in üblicherweise wenigen Zentimetern Entfernung positioniert wird, um darauf kontrolliert durch Resublimation einen Dünnschicht abzuscheiden. Über die Tiegeltemperatur lässt sich die Aufdampfrate und damit über die Zeit die nominelle Schichtdicke,  $d_{\text{nom}}$ , präzise einstellen. Die Rate,  $R$ , wird dabei mithilfe eines Schwingquarzes ermittelt, der alternativ zur Probe in den Strahl eingebracht wird (QCM, siehe Abschnitt 3.8).

Neben der Aufdampfrate sind Substratqualität und -temperatur als wesentliche Faktoren für die erhaltene Kristallinität der Dünnschichten zu nennen. Niedrige Substrattemperatur induziert geringe Oberflächendiffusion, was häufig zum Wachstum amorpher Schichten führt, während hohe Substrattemperatur während des Aufdampfens die Mobilität aufgetragener Moleküle und schließlich die Kristallinität des Films erhöht.

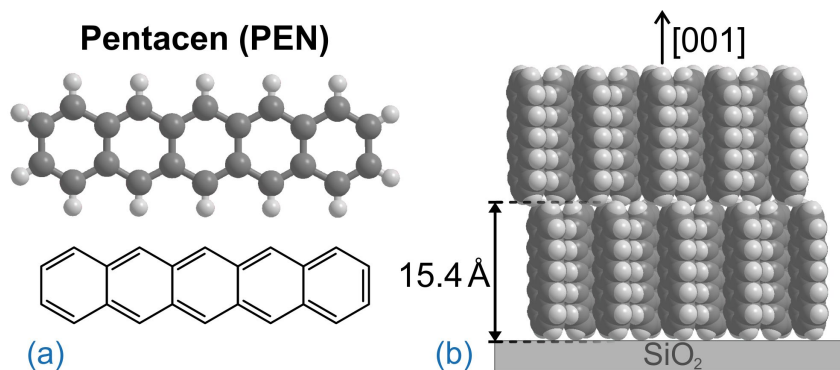
### 2.2.2 Pentacen

Pentacen (PEN,  $\text{C}_{22}\text{H}_{14}$ , vgl. Abb. 2.1 (a)) ist ein organischer Halbleiter aus der Klasse der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe, der sich durch gute Ladungsträgerbeweglichkeit auszeichnet. Er besteht chemisch aus fünf aneinanderhängenden Benzolringen und besitzt somit eine hohe Symmetrie. In zahlreichen Arbeiten untersucht stellt PEN eine Art *drosophila melanogaster* der organischen Molekülphysik für die Untersuchung molekularer Kristalle und deren Transporteigenschaften dar. Da die Sublimationstemperatur von Pentacen im Vakuum weit oberhalb der Raumtemperatur liegt, kann sein Sublimieren gezielt induziert und es somit komfortabel mittels OMBD prozessiert werden [64].

PEN misst an seiner Langachse knapp  $16 \text{ \AA}$  und kristallisiert im sogenannten *Herringbone*-Motiv, wobei benachbarte Moleküle längs ihrer Langachse derart verdreht sind, dass eine Seitenkante auf die Seitenfläche des nächsten Moleküls zeigt. In anderer Richtung liegt parallele Stapelung vor. Dabei sind drei Polymorphismen bekannt, die sich in ihren Strukturparametern unterscheiden, nämlich Campbell- [65], Siegrist- [66] und Dünnschichtphase. Letzter stellt den für diese Studie relevanten Typus dar, da er bei raumtemperiertem Substrat bei Filmen unterhalb einer nominellen Dicke von  $50 \text{ nm}$  üblicherweise vorliegt [67]. Die Orientierung der Moleküle im Film lässt sich über die Substratwahl einstellen. So bilden sich beispielsweise auf schwach wechselwirkendem



SiO<sub>2</sub> kristalline Dünnschichten mit aufrechter, nahezu senkrechter Molekülorientierung aus, d. h. mit [001]-Richtung parallel zur Oberflächennormalen [36], wie in Abb. 2.1 (b) dargestellt, während auf glatten Metallsubstraten wie Au(111) und Ag(111) in der Regel eine liegende Orientierung vorliegt [37, 68]. Dadurch stellt PEN ein geeignetes Modellsystem zur Untersuchung orientierungsabhängiger Eigenschaften dar.



**Abb. 2.1:** Darstellung von PEN (a) in seiner Molekülstruktur und (b) arrangiert in der Dünnschichtphase auf amorphem Substrat (Strukturdaten aus [67]).

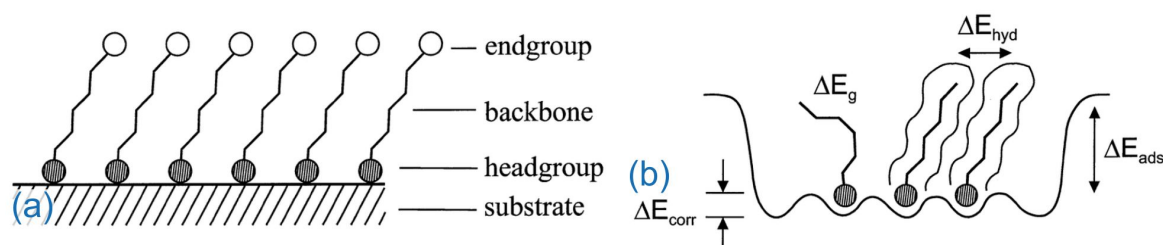
**(P)** Dünnschichten aus PEN (TCI Europe, Reinheit 99.999 %) mit nominellen Dicken zwischen etwa 1 Å (Submonolage) und 140 nm (Multilage) wurden mit Raten zwischen etwa 1 und 20 Å/min bei RT auf GaAs(001)-Substrate (geheizt, gesputtert) aufgedampft, wobei  $R$  mittels QCM unter Annahme einer Dichte von 1.33 g/cm<sup>3</sup> ermittelt wurde [65]. Die Filmdicke und Aufdampfrate werden bei der Diskussion der Daten für die jeweiligen Proben genannt. Bei Filmen, an denen photoelektronenspektroskopische Messungen durchgeführt wurden, erfolgte die Präparation *in situ*.

## 2.3 Selbstassemblierende Monolagen

Hauptaugenmerk der hier präsentierten Studien liegt auf der Charakterisierung selbstassemblierender Monolagen (SAMs, von engl. *self-assembling monolayers*). Diese bieten eine verhältnismäßig einfache und robuste Möglichkeit zur vielfältigen Oberflächenmodifikation und finden bereits seit über drei Jahrzehnten in der Oberflächenphysik Beachtung. Dies schlägt sich u. a. in der Verfügbarkeit zahlreicher Übersichtsartikel nieder, von denen einige diesem Abschnitt als Informationsquellen zugrunde liegen [20–24]. Mit SAMs lassen sich beispielsweise Korrosions- und Reibungsverhalten, elektronische Eigenschaften wie Austrittsarbeit und Oberflächenisolation oder die Benetzbarkeit von Oberflächen gezielt verändern. Die Vielzahl an Kombinationsmöglichkeiten und Anpassungsfähigkeit an gegebene Bedingungen und Zielsetzungen macht SAMs attraktiv für eine große Zahl an Anwendungen. Bei gezielter Vernetzung der Moleküle untereinander und Entfernung des Substrats können gar frei stehende organische Dünnschichten erzeugt und weiter funktionalisiert werden [69]. Neben der Veränderung von Oberflächeneigenschaften können SAMs als molekulare Verknüpfers dienen und verbunden mit einem Substrat weitere nachträglich aufgebrachte Adressen fixieren. Dies betrifft sowohl Biosysteme (z. B. Streptavidin-Adhäsion an biotinierten SAMs [23, 70]) als auch Metallschichten [71, 72] oder Nanopartikel [5, 7, 73].

### 2.3.1 Übersicht

Bei SAMs handelt es sich um Monolagen aus Molekülen, die kovalent an das Substratmaterial binden und sich aufgrund der intermolekularen Wechselwirkungen selbstständig zu einer geschlossenen Lage mit lokal hochgeordneter Struktur formieren. Die Moleküle zeichnen sich dabei durch drei funktionelle Abschnitte aus, skizziert in Abb. 2.2 (a).



**Abb. 2.2:** (a) Skizze einer SAM aus Molekülen mit drei funktionellen Einheiten und (b) Darstellung der Wechselwirkungen, die bei der Formierung der Monolage wesentlich sind, aus [21].  $\Delta E_i$  bezeichnet Energieunterschiede, die im Text näher erläutert sind.

**Ankergruppe** Eine Terminierung ist durch die Ankergruppe (*headgroup*) definiert, die eine kovalente Bindung mit dem Substratmaterial eingeht (Adsorptionsenergie  $\Delta E_{\text{ads}}$  in Abb. 2.2 (b)). Sie ist damit materialabhängig auszuwählen, wobei beispielsweise Silan, Carbonsäure oder Phosphonsäure überwiegend für Metalloxide und Selenol oder Disulfid für Metalle und Halbleiter zur Verfügung stehen. Die meiste Forschung wird allerdings Thiolen gewidmet, die auf Oberflächen wie den Münzmetallen Gold, Silber und Kupfer ankoppeln können. In einkristallinen Bereichen liegt energetisch eine Oberflächenkorrugation vor, wodurch bestimmte Adsorptionsplätze bevorzugt werden ( $\Delta E_{\text{corr}}$ ).

**Rückgrat** Das organische Rückgrat (*backbone*) definiert die Länge des Moleküls und damit Dicke der SAM (üblicherweise wenige Nanometer) und ist maßgeblich für die intermolekularen van-der-Waals-Wechselwirkungen ( $\Delta E_{\text{hyd}}$ ). Es fungiert als physikalische Barriere und verändert gleichzeitig die optischen und elektronischen Eigenschaften wie die Leitfähigkeit.

**Funktionelle Endgruppe** Die Molekülterminierung, die nicht an das Substrat bindet (*endgroup*), bestimmt die Oberflächeneigenschaften und damit Interaktion der Oberfläche mit der Umwelt. Mithilfe verschiedener funktioneller Gruppen wie  $-\text{OH}$ ,  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{COOH}$  kann so beispielsweise die Hydrophobizität gezielt gesteuert oder Reaktivität induziert werden. Allerdings kann die Endgruppe z. B. durch Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen die intermolekularen Wechselwirkungen beeinflussen oder selbst an das Substrat binden und damit die Ordnung innerhalb der Lage empfindlich stören.

SAMs können wie andere organische Dünnschichten mittels Gasphasenepitaxie aufgebracht werden. Der große Vorteil dieser Monolagen allerdings besteht darin, dass sie nasschemisch präpariert werden können, d. h. über Immersion eines Substrats in eine Lösung, die das Zielmolekül enthält. Der Film durchläuft in seiner Ausbildung verschiedene



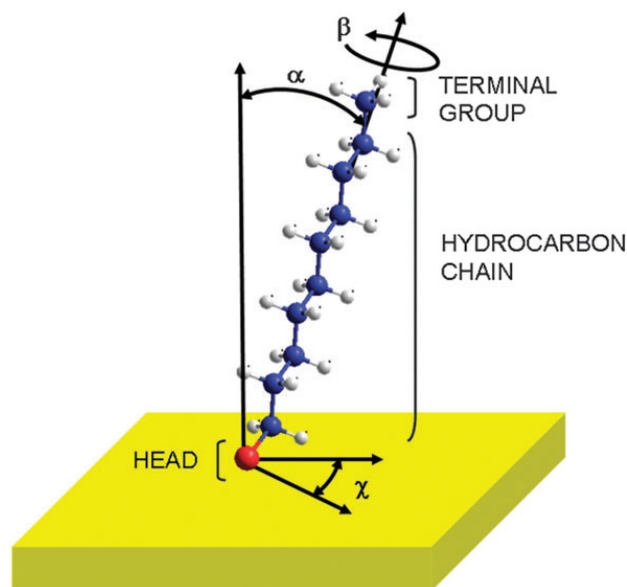
Phasen, die bei Präparation aus Lösung durch das hohe Angebot und aufgrund der vorherrschenden Kinetik allerdings effektiv übersprungen werden. Bei niedriger Bedeckung bildet sich eine liegende Phase aus, in der die Moleküle mit ihrem Rückgrat flach auf der Oberfläche physisorbiert sind, teils mobil, teils chemisch verankert (*striped phase*). Mit steigender Bedeckung richten sie sich auf, um schließlich eine gesättigte und wohlgeordnete Schicht zu bilden, bei der die Gesamtenergie minimiert ist. Da die Positionen der Ankergruppen durch den Abstand der bestrehten Bindungsplätze auf einem kristallinen Substrat vorgegeben ist, sind die Moleküle der Monolage zur Reduktion des intermolekularen Abstands und damit zur Optimierung der Kräfte verkippt [20, 22]. Eine starke und thermisch stabile Anbindung führt dazu, dass lose gebundenes Material während der Assemblierung von der Oberfläche verdrängt wird. Überschüssige Moleküle, die sich auf der geschlossenen Monolage ablagern, können aufgrund ihrer niedrigeren Adsorptionsenergie leicht durch Heizen oder Abspülen mit einem geeigneten Lösemittel entfernt werden. Die Qualität der Schichten wird neben der Reinheit der Materialien durch die Präparationsbedingungen beeinflusst, beispielsweise der Wahl der Lösemittels, der Konzentration der Moleküle darin, sowie der Immersionsdauer und -temperatur. Nichtsdestotrotz sind inhärente Defekte nicht vollständig auszuschließen, sodass SAMs nur lokal perfekte Ordnung innehaben. Fehlstellen, lokale Defekte, Stufenkanten oder Korngrenzen im Substratmaterial sowie (Gauche-)Defekte innerhalb der Moleküle ( $\Delta E_g$  in Abb. 2.2 (b)) führen zur Unterbrechung 2D-kristalliner Domänen.

Aufgrund ihrer Prozessierbarkeit aus Lösung kann man SAMs in lateralen Strukturen auf Oberflächen aufbringen, indem man sich des Hochdruckverfahrens bedient, wobei die Moleküllösung als Farbe und eine strukturierte Silikonoberfläche als Stempel fungieren. Da die Strukturgröße dabei üblicherweise im Bereich von wenigen bis Hunderten Mikrometern liegt, wird diese softlithographische Methode als Mikrokontaktdruck ( $\mu$ CP) bezeichnet. In einem Prozessschritt kann mithilfe dieser Technik auf einfache und effektive Weise eine verhältnismäßig große Fläche mit einer molekularen Mikrostruktur versehen werden, was sie gegenüber seriellen und photolithographischen Methoden auszeichnet [22, 74–76]. Neben Monolagen selbstassemblierender Moleküle können mit  $\mu$ CP Materialien wie (modifizierte) Quantenpunkte [77, 78], Lösemittel, Salze, Photolack, Metalle, Polymere und biologische Materialien wie DNA, Proteine oder gar Zellen prozessiert werden [75].

### 2.3.2 Aliphatische Thiole

Als Modellsystem für SAMs haben sich mit einer Thiolgruppe terminierte gesättigte Kohlenwasserstoffe etabliert. Diese *n*-Alkanthiole (ATs,  $C_nH_{2n+2}S$ ) sind einfach über Immersion prozessierbar und formen z. B. auf Gold wohlgeordnete Filme, nachdem die Thiolgruppe bei Abspaltung ihres Wasserstoffs eine kovalente Bindung mit dem Metall eingeht, Thiolat genannt. Durch diese starke Wechselwirkung lassen sich von Alkanthiol-SAMs ununterscheidbare Schichten ebenso auf Basis von (Dialkyl-)Disulfiden formieren [20–24]. Bei diesen liegt allerdings geringere Löslichkeit vor als bei Thiolen, was die Prozessierung erschwert [22]. Durch verstärkte van-der-Waals-Wechselwirkung zwischen

benachbarten Ketten weisen langkettige ATs tendenziell höhere strukturelle Ordnung auf als kurzkettige [22, 50, 62, 79, 80]. Jedoch erhöht sich bei wachsender Kettenlänge die Wahrscheinlichkeit für Gauche-Defekte, was die Packungsdichte reduziert und die Interaktion mit dem Substrat erhöht, wodurch die Moleküle eine höhere Energiebarriere beim Aufrichten zu überwinden haben.



**Abb. 2.3:** Definition der Winkel zur Beschreibung der Orientierung eines auf Au(111) adsorbierten Alkanthiols, aus [24], im Text erläutert.

Die Struktur, die AT-SAMs auf einer einkristallinen Au(111)-Oberfläche formen, lässt sich als kommensurate  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur beschreiben, wobei eine  $c(4 \times 2)$ -Überstruktur beobachtet wird, die auf eine Einheitszelle größer als der primitiven rückschließen lässt. Dabei sind die Ketten rund  $30^\circ$  gegenüber der Oberflächennormalen verkippt (*Tilt*  $\alpha$ , vgl. Abb. 2.3) und etwa  $55^\circ$  um ihre Langachse gedreht (*Twist*  $\beta$ ) [20–22, 81, 82] (Genaueres in Kapitel 5). Man definiert zudem eine Neigungsrichtung  $\chi$ , die allerdings bei Messungen ohne azimutale Abhängigkeit an SAMs nicht entschlüsselt werden kann. Trotz zahlreicher und intensiver Studien sind der Formierungsprozess sowie die exakte Struktur von Thiolen und Dithiolen auf Goldoberflächen noch nicht vollständig verstanden [24, 83–86].

**(P)** In der vorliegenden Arbeit wird Octadekanthiol ( $n = 18$ , ODT; Sigma-Aldrich, Reinheit: 98 %) als Repräsentant der Alkanthiole herangezogen, da es auf Goldoberflächen bekanntlich robuste wohlgeordnete Filme ausbildet [22, 79, 80], die hier als Referenzsystem für tiefgehendere NEXAFS-Studien herangezogen werden (s. Kap. 5). Zudem dient es als Einstiegssystem zu Studien auf GaAs-Substraten (Abschnitt 6.2.1). SAMs wurden durch Immersion in 3 mM ethanolischer Lösung mit typischen Einlegezeiten von etwa 24 h bei Raumtemperatur präpariert. Nach Entnahme aus der Lösung wurden die Proben mit Ethanol gespült und mit Stickstoff trocken gepustet. Goldsubstrate (Au/Mica nach Sputtern und Heizen, Au/SiO<sub>2</sub> nach Spülen mit Lösemitteln) wurden bei Umgebungsbedingungen prozessiert, im Fall von GaAs erfolgte die Präparation unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre mit trockenem und entgastem Lösemittel, teils unter Beimengung von NH<sub>4</sub>OH.

### 2.3.3 Aromatische Thiole

Da aliphatische Moleküle eine geringe Leitfähigkeit aufweisen, sind sie insbesondere für elektronische Anwendungen schlecht geeignet. Stattdessen eignen sich für Anwendungen der molekularen Elektronik [87], organische elektronische Bauteile [27] oder Biosensoren [12, 14] aromatische Systeme, die Phenylringe beinhalten. Die Leitfähigkeit ist wesentlich erhöht, liegt beispielsweise bei Biphenyl-SAMs um zwei Größenordnungen höher als bei ATs gleicher Größe [88] und lässt sich weiter durch volle  $\pi$ -Konjugation nach oben treiben [14]. Während sich durchkonjugierte Acene durch ein starres Rückgrat, eine niedrige mit ihrer Größe abnehmende Bandlücke<sup>3</sup> und hohe Leitfähigkeit ausweisen [89], sinkt mit der Anzahl der Phényleinheiten ihre Löslichkeit, was ihre Einsatzfähigkeit als Baustein für SAMs limitiert [90]. Ähnlich wie bei kurzkettigen Alkanthiolen ermöglicht bei kleinen Phenyl-basierten Systemen, als schlichtestes sei Benzolthiol zu nennen, das kurze Rückgrat nur geringe Stabilisierung zwischen den Molekülen, was die Ordnung auf Goldoberflächen stark beeinträchtigt [14, 91–93]. Mit höherer Anzahl an Ringen ist indes wachsende Ordnung zu beobachten [21].

**(P)** Hier wird Benzolthiol (BT, auch Thiophenol; Alfa Aesar, Reinheit: 99+ %) zur Funktionalisierung von GaAs(001)-Oberflächen verwendet, ergänzt durch Derivate, in denen durch Modifikation mit einer  $-\text{CF}_3$ - und  $-\text{OH}$ -Gruppe gegenüberliegend der Thiol-Ankergruppe ein Dipolmoment in das Molekül integriert ist (4-(Trifluoromethyl)thiophenol,  $\text{CF}_3$ -BT, und 4-Hydroxythiophenol, OH-BT; beide Alfa Aesar, 97 %). SAMs wurden nasschemisch aus jeweils 1 mM ethanolischer Lösung unter Stickstoffatmosphäre auf  $\text{NH}_4\text{OH}$ -geätzten GaAs(001)-Waferstücken präpariert und vor ihrer Charakterisierung Umgebungsbedingungen ausgesetzt. Alternativ erfolgte mit BT *In-situ*-Präparation. Da es bei Raumtemperatur und Normaldruck flüssig vorliegt und im Vakuum aufgrund des hohen Dampfdrucks unmittelbar Sieden einsetzt, kann es nicht mittels üblicher OMBD abgeschieden werden. Stattdessen wird es als Gas in die Aufdampfkammer geleitet, wo es sich auf eingekühltem Substrat niederschlägt (hier  $\leq 100\text{ K}$ ). Die effektiv deponierte Menge kann hierbei lediglich grob über Druck und Dauer abgeschätzt werden.

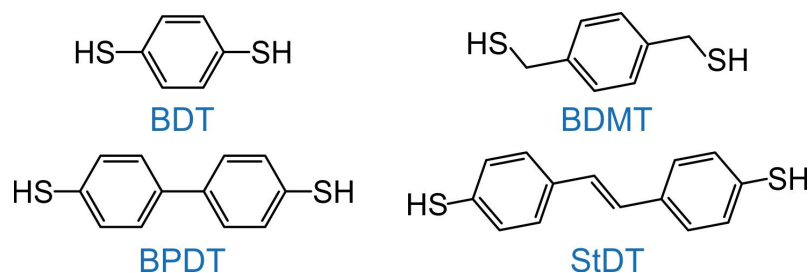
### 2.3.4 Dithiole

Für Anwendungen, in denen SAMs als Verknüpfungsschicht zwischen zwei Komponenten eingesetzt werden, wird neben der Ankergruppe eine zweite funktionale reaktive Gruppe benötigt. Im Fall photoelektrochemischer Biosensoren, bei denen Quantenpunkte mit definiertem Abstand auf ein Substrat aufgebracht werden sollen, eignet sich dazu eine zweite Thiolgruppe [5, 7]. Dies hat allerdings zur Folge, dass das Molekül mit beiden Enden an das Substrat binden kann und damit keine freie Gruppe mehr zur potentiellen Ankopplung weiterer Adlagen zur Verfügung steht. Dabei bilden sich entweder Filme mit flach liegenden Molekülen aus, die entsprechend stark von der Zieldicke abweichen, oder „U“-Schleifen [23, 83, 94–96]. Überdies kommt es vermehrt

<sup>3</sup>Da bei organischen Halbleitern keine Bänder vorliegen, bezeichnet die „Bandlücke“ hier die Energiedifferenz zwischen höchstem besetzten (*highest occupied*) und niedrigstem unbesetzten (*lowest unoccupied*) Molekülorbital, HOMO und LUMO.

zur Ausbildung von Multilagen, da Thiolgruppen dazu neigen, Disulfide auszubilden und empfindlich gegenüber (Photo-)Oxidation sind (insbesondere bei Molekülen mit (teil-)aromatischem Rückgrat) [24, 83]. So empfiehlt sich die Arbeit in wasser- und sauerstofffreier sowie abgedunkelter Umgebung und eine Erhöhung der Lösungstemperatur während Immersion [95, 97–100]. Darüber hinaus gibt es weitere Strategien, um Multilagenformierung zu verhindern und eine der Thiolterminierungen verfügbar zu halten, u. a. die Einführung von Schutzgruppen, die während der SAM-Ausbildung eine Terminierung deaktiviert halten und im Anschluss entfernt werden [14, 53, 101], oder Verwendung von Reduktionsmitteln, die Disulfidreaktionen entgegenwirken [100, 102, 103]. Im Allgemeinen sind der Assemblierungsprozess und die Ordnung in Dithiolfilmen komplexer als in einfachen Thiolssystemen, so herrscht auch nach Jahren der Forschung noch kein konklusives Bild und sie bedürfen noch reger Forschung [59, 83, 90, 104].

Ähnlich wie Benzolthiol bildet 1,4-Benzoldithiol (BDT) auf Gold keine wohlgeordneten Filme aus [14, 105]. Abhilfe schafft das Einfügen einer Methyleinheit, die etwas Abstand zwischen Thiolgruppe und Benzolring bewirkt (1,4-Benzoldimethanthiol, BDMT) und damit wohlgeordnete Monolagen ermöglicht [83, 95, 96, 106] und/oder das Hinzufügen weiterer Phenylringe (z. B. Biphenyl-4,4'-dithiol, BPDT) [103, 106, 107], vgl. Abb. 2.4. Die Leitfähigkeit dieser Oligophenyl-basierten Systeme ist allerdings eingeschränkt,



**Abb. 2.4:** Darstellung verschiedener aromatischer Dithiole, die häufig für SAMs verwendet werden.

dazu ermöglicht der C–C-Bund eine Rotation der Phenylringebenen [89]. Für effektive Transduktion von Ladungsträgern, wie sie in photoelektrochemischen Biosensoren angestrebt ist, eignet sich daher ein Dithiol mit ausgedehntem konjugiertem  $\pi$ -System, das durch starres Rückgrat ausreichender Länge wohlgeordnete Filme auszubilden vermag, z. B. *trans*-4,4'-Stilbendithiol (StDT, auch 4,4'-Dimercaptostilben) [14]. Die HOMO-LUMO-Separation von Stilben ist mit etwa 2.14 eV beziffert [108], während sie bei Oligophenylene bei über 4 eV liegt [89]. Im Gegensatz zu Acenen ähnlicher Energielücke, etwa PEN, weist StDT gute Löslichkeit in beispielsweise Toluol auf [89, 90] und als Linkerschicht im Biosensor überzeugt es durch verbesserte Effizienz, erhöhtes Signal-zu-Rausch-Verhältnis, reduziertem Drift und hoher Langzeitstabilität gegenüber anderen Kandidaten [14].

**(P)** Die im Rahmen dieser Arbeit charakterisierten StDT-Filme wurden auf verschiedene Weisen präpariert:

- A:** Immersion eines mittels *Flame-annealing* (Butan-Sauerstoff-Flamme) behandelten Au/Mica-Substrats in 0.2  $\mu\text{M}$  Lösung von StDT (Sigma-Aldrich, Reinheit: 96 %) in Toluol oder Dichlormethan (DCM) für 24 h in geschlossenem Gefäß und bei

Raumtemperatur (RT) und erhöhter Temperatur (ET, 65°C). Nach Entnahme aus der Lösung wurden die Proben mit dem verwendeten Lösemittel und absolutem Ethanol gespült, wobei die Ordnung durch zusätzliches Einlegen in absolutem Ethanol bei 65°C weiter erhöht werden kann. Die Präparation erfolgte durch Dr. Asif Bashir, MPIE Düsseldorf (angewandt in [109]).

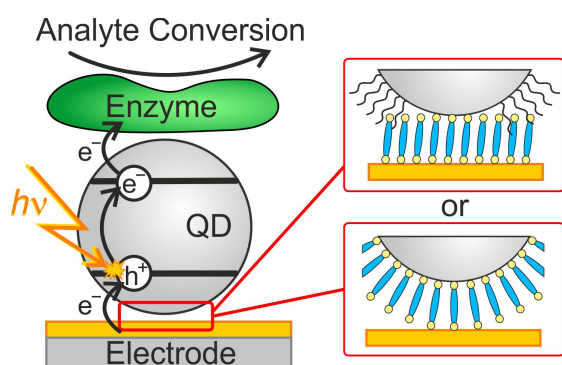
- B:** Immersion eines gesäuberten, nicht weiter behandelten Goldsubstrats in 0.1 mM StDT-Lösung (Toluol, DCM, abgefüllt im Chemikalienlager des FB Chemie, U Marburg) für 24 h in geschlossenem Gefäß bei 65 bis 75°C. Nach der Entnahme aus der Lösung wurden die Proben mit dem verwendeten Lösemittel gespült und mit N<sub>2</sub> abgepustet.
- C:** Immersion eines gesäuberten Au/Mica-Substrats in einer etwa 0.1 mM Lösung von StDT in trockenem und entgastem Toluol, DCM oder Tetrahydrofuran (FB Chemie, U Marburg; Lösen durch Zuhilfenahme eines Ultraschallbads beschleunigt) für >20 h bei 65°C und unter Ausschluss von Sauerstoff und Wasser (Glovebox, Schlenktechnik). Anschließende Extraktion sowie das Spülen mit Lösemittel und Trocknen mit N<sub>2</sub> wurde unter Schutzgas durchgeführt. Die Präparation erfolgte in Kooperation mit Dr. Niels Münster, FB Chemie, U Marburg.
- D:** Immersion einer gesäuberten Au/Mica- oder Au/Ti/Glas-Probe in etwa 0.1 mM Lösung von StDT in trockenem Toluol (ROTIDRY®<sup>®</sup>, min. 99.5 %) in N<sub>2</sub>-gefüllter Glovebox. Erhitzen auf 70°C in geschlossenen Tiegel, nach etwa 24 h Extraktion der Proben in Schutzgasatmosphäre, Spülen und Abpusten mit N<sub>2</sub>. DCM ist zur Verwendung in der Glovebox nicht geeignet.

## 2.4 Photoelektrochemische Biosensoren

Biosensoren dienen der Detektion von Chemikalien und biochemischen Molekülen in Lösung. Als ausgelesenes Signal wird elektrischer Strom präferiert (Amperometrie), da dies hohe Sensitivität ermöglicht. Gepaart mit dem Einsatz von Biomolekülen, mit deren katalytischer Funktion (biokatalytischer Sensor) und/oder spezifischen Bindungsstellen (Affinitätssensor) Analyte identifiziert werden können, erhält der Sensor zusätzlich intrinsisch hohe Selektivität [3–5]. Während zahlreiche Typen von Biosensoren bereits im täglichen Gebrauch eingesetzt werden, z. B. Immunosensoren, die Antikörper als Andockstellen für Antigene verwenden, oder Detektoren, die die hohe Selektivität von Bindungen an Nukleinsäuren ausnutzen [3], stecken lichtadressierbare Detektoren, in denen ein Photostrom zur Detektion von Proteinen oder Zuckern dient, insbesondere mit der Option der Integration mehrerer Typen auf einem Bauteil noch in ihren Kinderschuhen. Ein Sensormodell muss sich hierbei an Qualitätskriterien wie Sensitivität, Detektionslimit, Signal-zu-Rausch-Verhältnis, Antwortverhalten (linearer/dynamischer Bereich sowie Zeitversatz), Robustheit (in biologischer und elektrischer Umgebung gefordert), Reproduzierbarkeit, Baugröße und Möglichkeit der Massenproduktion messen [3, 5].



Die Lichtadressierbarkeit basiert auf der Einbringung einer Schicht von Halbleiternanopartikeln (QDs) zwischen dem Ort der Interaktion mit dem Analyt und der Messelektrode. Sie gehören zur Klasse der Nanopartikel, die eine Größe vergleichbar mit der von Biomolekülen sowie einzigartige elektronische, optische, katalytische, thermische und teils magnetische Eigenschaften besitzen, welche sich gezielt anpassen lassen [4, 11, 110]. Üblicherweise aus Lösung synthetisiert wird die Größe und Agglomeration von Nanokristallen über die Einbringung von organischen Liganden kontrolliert, die auf der Oberfläche eine Hülle ausbilden [11, 22]. In QDs können durch optische oder elektronische Anregung Elektron-Loch-Paare generiert werden, wobei sich die Wellenlänge maximaler Absorption über ihre Größe einstellen lässt. Um Ertrag und Photostabilität zu steigern werden heutzutage *Core-shell*-Strukturen verwendet, bei denen das kristalline Kernmaterial wie CdS oder CdSe mit einer Hülle von beispielsweise ZnS umwachsen wird [111, 112]. Im photoelektrochemischen Sensor dient die QD-Schicht als Schalter. Ohne optische Anregung stellt sie eine Barriere für elektrischen Strom dar, nach Anregung ermöglichen die erzeugten Ladungsträger bei angelegter Spannung einen Stromfluss zwischen Reaktionsort und Elektrode. Dieser Photostrom stellt die Messgröße des Sensors dar und seine Amplitude repräsentiert die Häufigkeit an elektrochemischen Reaktionen, in denen das Analyt involviert ist, und damit dessen Konzentration im Messvolumen. Er kann ohne laterales Übersprechen innerhalb der optimalerweise dicht gepackten QD-Schicht lokal erfasst werden. Dies ermöglicht mittels strukturierter Immobilisierung verschiedener funktionaler Schichten im Prinzip die Integration mehrerer Sensortypen auf kleinem Raum, wobei die Miniaturisierung eine wesentliche Herausforderung darstellt [2, 5, 13].



**Abb. 2.5:** Schema zur Architektur photoelektrochemischer Biosensoren. Die QDs sind entweder über eine SAM (rechts oben) oder über gezielte Ligandierung (unten) mit bivalenten Molekülen an die Elektrode gekoppelt.

Um Stabilität des Systems sowie effektiven Ladungstransfer zu gewährleisten, ist es erforderlich, die Schichten fest auf der Sensorelektrode zu verankern. Zur Kopplung der QDs auf dem Elektrodenmaterial dienen bivalente Linkermoleküle. Diese werden entweder vor Adsorption der Nanokristalle auf der Elektrode angebracht oder über Austausch der ursprünglichen Liganden zunächst an die Partikel gekoppelt und dann mit diesen auf die Oberfläche aufgebracht (*Ex-situ*-Ligandenaustausch), vgl. Abb. 2.5 und auch Abb. 1.2. Bei der typischen Kombination von Gold als Elektrodenmaterial und II–VI-Verbindungshalbleitern als QD-

Material bieten sich dazu Dithiol-SAMs an, die an beide Komponenten kovalent binden können. Sie definieren den Abstand zwischen beiden Schichten und sind üblicherweise mit  $\pi$ -konjugiertem Rückgrat ausgestattet, um die Tunnelbarriere zu reduzieren und die Effektivität des Ladungstransports zu erhöhen. Dies setzt allerdings ein hohes Maß an Ordnung in der Schicht voraus, zudem ist eine Ladungsträgererzeugung in der Zwischenschicht und damit eigener Beitrag zum Photostrom zu verhindern. Durch

homogene Bedeckung der Elektrodenoberfläche schützt eine molekulare Monolage diese vor direktem Kontakt mit QDs und Lösung, wodurch ungewünschte Nebenreaktionen und *Quenching* der QD-Anregung verhindert werden, was den Dunkelstrom reduziert [5, 10]. Allerdings ist der genaue Mechanismus der Ankopplung nicht vollends verstanden, zumal die organische Hülle, die die Nanokristalle von ihrer Synthese aus mitbringen, dem Zugang der Dithiolmoleküle zum Kern und damit dem lokalen Ligandenaustausch (*In-situ*-Austausch) womöglich im Wege stehen. Auch die Effizienz und Vollständigkeit der alternativen *Ex-situ*-Strategie stellt eine nicht vollständig gelöste Fragestellung dar.

Als Beispiel eines photoelektrochemischen Sensors sei ein Detektor für Sarkosin zu nennen [13]. Das entsprechende Enzym zu dessen Katalyse, Sarkosinoxidase (SOD), ist dabei auf einer QD-modifizierten Goldelektrode in mehreren Lagen aufgebracht (siehe Abb. 1.2 (b)). Es katalysiert die biochemische Umwandlung von Sarkosin in Formaldehyd und Glycin, wobei der in der Lösung enthaltene Sauerstoff reduziert wird. Diese Reduktion findet dazu konkurrierend nach optischer Anregung auch direkt an den Quantenpunkten statt. Demzufolge sinkt der gemessene Photostrom als Funktion der Analytkonzentration in der Lösung. Auf ähnliche Art wurde weiter ein Biosensor zur Detektion von Glukose realisiert, wobei Glukoseoxidase (GOD) als Enzym Einsatz findet (Abb. 1.2 (a)) [12]. In beiden skizzierten Fällen wurde BDT als Verbindungsmolekül verwendet und über *Ex-situ*-Ligandenaustausch in das System eingebracht.

**P** Um sich der Fragestellung der Ligandenankopplung auf Nanopartikeln zu widmen, wurden mit Christofer Schwanitz, AG Molekulare Festkörperphysik, in Kooperation mit der Arbeitsgruppe (AG) Biophotonik, beide FB Physik, U Marburg, Studien durchgeführt, mit denen die organische Hülle auf Zusammensetzung und Stabilität untersucht wurde. Hierzu wurden auf verschiedene Weise synthetisierte und aufgereinigte, in Chloroform dispergierte Au-NPs auf nativ oxidierte Si-Wafer aufgebracht und vergleichend mit Au/Mica und Au/SiO<sub>2</sub>-Oberflächen untersucht, die mit 1-Dodekanthiol ( $n = 12$ , DDT) modifiziert sind [113].

Für Prototypen von Sensoren fanden QDs Verwendung, die nach Standardprotokollen für CdS/ZnS [15] und CdSe/ZnS [114] in der AG Biophotonik, FB Physik, U Marburg, synthetisiert wurden und in Toluol oder Chloroform vorliegen. Sie werden üblicherweise auf einer zuvor nach Methode **D** präparierten StDT-SAM (siehe Abschnitt 2.3.4) über Deponieren von Lösung mit nachfolgendem Eintrocknen oder Rotationsbeschichtung *Spin-Coating* aufgebracht, Enzyme über Lage-für-Lage-Abscheidung unter Zuhilfenahme von Polyelektrolyten [15]. Für Studien zur parallelen Detektion mit Biosensoren wurden die Kombinationen Glukose/GOD [12] sowie Sarkosin/SOD [13] verwendet. Das jeweilige Enzym wurde mittels Tropfendeponierung auf vorher mit BDT und QD-funktionalisierte Au/Ti/Si-Substrate aufgebracht. Die Sensoren wurden über elektrochemische Messungen charakterisiert, federführend von Shuang Zhao, FB Physik, U Marburg, später U Hamburg.

Überdies wurden in Kooperation mit Georg Blanke, AG Molekulare Festkörperphysik, U Marburg, Konzeptstudien zur Herstellung von NP-Strukturen mittels  $\mu$ CP durchgeführt (siehe [115, 116] für Details).





Zur Charakterisierung der betrachteten Systeme werden verschiedene Methoden angewendet, um jeweils verschiedene Informationen aus unterschiedlichen Blickwinkeln zu gewinnen. Sowohl die mikroskopische Beschaffenheit als auch die über mesoskopische Skala gemittelte Struktur von organischen Schichten wird beleuchtet. Die in dieser Arbeit hauptsächlich verwendeten Methoden werden nachfolgend in Kürze vorgestellt, ohne Anspruch auf Vollständigkeit.

## 3.1 Rastertunnelmikroskopie (STM)

Rastertunnelmikroskopie (STM, von engl. *scanning tunneling microscopy*) ist eine Technik der Mikroskopie, bei der eine Oberfläche mit einer scharfen Spitze Zeile für Zeile abgerastert wird. Die Wechselwirkung zwischen Spitze und Oberfläche wird dabei an zahlreichen Punkten der Linie erfasst und punkt- und zeilenweise in einem Bild repräsentiert [117–119]. Sie ermöglicht die Charakterisierung von Proben bis auf atomare Skala, wobei im Gegensatz zu lichtmikroskopischen Techniken die Auflösung nicht durch Beugungseffekte limitiert ist. Der Preis, den man für die hohe Auflösung zahlt, ist der stark limitierte Scanbereich, der sich typischerweise in der Größenordnung von Nanometern bis wenigen Mikrometern bewegt [120].

Das Messsignal in der STM ist der Tunnelstrom, der bei angelegter Spannung zwischen der scharfen leitfähigen Spitze und der Probe fließt. Die Richtung und Amplitude der Spannung beeinflusst die Richtung der Elektronenbewegung und muss an das Probenmaterial angepasst werden. Bei fester Spannung ist die Wahrscheinlichkeit eines Tunnelprozesses und damit der aufgezeichnete Strom ( $J_T$ ) exponentiell von dem zu überbrückenden Abstand  $d$  abhängig, überdies von der Austrittsarbeit der Probe ( $\Phi$ ):

$$J_T \propto \exp(-A \sqrt{\Phi} d), \quad (3.1)$$

wobei  $A$  etwa  $1 (\sqrt{\text{eV}} \text{ \AA})^{-1}$  beträgt [121]. Demzufolge stellt das erfasste Stromsignal ein sehr empfindliches Maß für Unterschiede in der Probenhöhe sowie lokale elektronische Eigenschaften wie der Zustandsdichte dar, zu dem lediglich die äußersten Spitzenatome beitragen. Um die Probenoberfläche räumlich abbilden zu können, muss die Position der Sonde höchst präzise kontrolliert werden, was über hochfrequente Regelungskreise und Piezoelemente realisiert wird.

Man unterscheidet bei der STM zwischen zwei Abbildungsmodi. Im *Constant Height*-Modus führt die Spitze lediglich Bewegungen innerhalb der horizontalen Ebene aus. Eine Höhenvariation auf der Probe bewirkt damit eine Änderung des Abstands zur Spitze, was wiederum direkt den gemessenen Strom beeinflusst, dessen Variation folglich die Topographie (überlagert mit lokalen elektronischen Variationen) der Oberfläche wiedergibt. Diese Betriebsart setzt eine insgesamt homogene Probentopographie voraus, so eignet sich für größeren Höhenkontrast der *Constant Current*-Modus. Hierbei folgt

die Spitze der Topographie, um den Tunnelstrom durchgehend konstant auf definiertem Wert (*setpoint*) zu halten. Die Bewegung der Spitze während der Messung repräsentiert damit das invertierte Höhenprofil der Probe [120]. Es sei zu ergänzen, dass in der technischen Umsetzung statt der Spitze alternativ die Probe bewegt werden kann, um eine relative Positionsvariation zu erreichen.

Eine wesentliche Einschränkung der STM besteht darin, dass sie leitfähige oder halbleitende Probenoberflächen erfordert, da bei isolierenden Materialien kein Tunnelstrom fließen kann [120]. Bereits eine dünne Lage eines nicht-leitenden Materials auf einer leitfähigen Oberfläche, z. B. ein organischer Dünnsfilm, hat erhebliche Reduktion des Stroms zur Folge [21]. Es besteht die Gefahr, dass die Messspitze sich in die Adlage hinein bewegt und diese während des Scans mechanisch zerstört. Dabei lagert sie potentiell Material an, was sich unmittelbar auf die Qualität des Bildes auswirkt, da dieses eine Faltung von Spitze und Probe darstellt.

**E** Die hierin enthaltenen Messergebnisse wurden von Dr. Asif Bashir (MPIE, Düsseldorf) mit einem Jeol JSPM 4210-Mikroskop im *Constant Current*-Modus mit typischen Tunnelströmen von 0.1 bis 0.5 nA und einer Probenspannung von 0.5 bis 1.0 V aufgezeichnet. Spitzen wurden mechanisch durch Schneiden eines 0.25 mm starken Pt<sub>0.8</sub>Ir<sub>0.2</sub>-Drahts hergestellt.

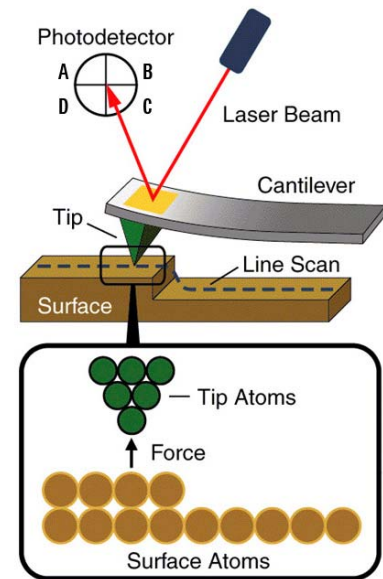
## 3.2 Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Als Modifikation der STM wurde 1985 von Binnig, Quate und Gerber die Rasterkraftmikroskopie (AFM, von engl. *atomic force microscopy*) entwickelt. Sie ist in der Lage, neben (halb-)leitenden auch Oberflächen von Isolatoren in ihrer Topographie und Morphologie mit bis zu atomarer Auflösung abzubilden [118] und stellt somit eine Ergänzung innerhalb der Rastersondenmikroskopien dar, die aus der heutigen Oberflächenforschung nicht mehr wegzudenken ist. Während atomare Auflösung nur im Vakuum erzielt werden kann, wird AFM oft für Abbildungen bei Normalbedingungen angewendet. Hierbei erstreckt sich der mögliche Scanbereich auf über  $(100 \times 100) \mu\text{m}^2$  [117], wobei wie bei der STM Spitze oder Probe bewegt werden. Es ist wichtig zu beachten, dass die erhaltenen Daten immer eine Überlagerung der Probenoberfläche und Spitzengeometrie darstellen und damit in ihrer Auflösung beschränkt sowie wesentlich von der Feinheit der Spitze abhängig sind. Die Bildqualität leidet mitunter stark unter einer stumpfen oder verunreinigten Messsonde, was bei der Interpretation der Daten Beachtung finden muss.

Die Kernkomponente der Methode ist ein dünner Cantilever, der mit einer scharfen Spitze versehen ist. Aufgrund seiner geringen Masse und Federkonstante verfügt er über eine hohe Resonanzfrequenz [117, 118, 120, 122]. Befindet sich die Spitze in Kontakt mit der Probenoberfläche, bewirkt deren Wechselwirkung ein Verbiegen des Cantilevers, welches beispielsweise durch die orts aufgelöste Detektion eines auf der Rückseite des Balkens reflektierten Laserstrahls aufgezeichnet werden kann (vgl. Abb. 3.1). Der Vorteil dieser Anordnung besteht in der großen Verstärkung (optischer Hebel) und gleichzeitigen Transformation des Signals der winzigen mechanischen Auslenkung in ein

elektrisches [120]. Alternative Detektionsmechanismen beinhalten die Messungen eines Tunnelstroms oder der Cantilevervibrationen, wie in ursprünglicher Version verwendet [118], oder interferometrische, piezoelektrische oder piezoresistive Ansätze [122].

Die Wechselwirkung zwischen Probe und Spitze ist durch vielerlei physikalische Kräfte definiert, deren Einfluss jeweils vom Abstand jener abhängig ist. Nähert sich die Spitze der Probe an, erfährt sie zunächst eine schwache langreichweitige attraktive van-der-Waals-Kraft, die den Cantilever zur Probe hin biegt. Ihr wirkt bei weiterer Verringerung des Abstands eine repulsive Pauli-Repulsion entgegen, die schließlich bei einem Abstand von wenigen Ångström dominiert. Das Wirken einer netto repulsiven Kraft wird als Kontakt zwischen Spitze und Probe definiert. Der Cantilever biegt sich hierbei aus der Ruhelage von der Probe weg und folgt während des Scans unmittelbar dem topographischen Verlauf der abgerasterten Oberfläche [119, 120, 122]. Neben genannten Kräften können magnetostatische, Coulomb-, Polarisationskräfte sowie Dipol-Dipol-Wechselwirkungen oder durch einen dünnen Wasserfilm auf der Oberfläche verursachte Adhäsion eine Rolle spielen [117, 120, 122]. Um die auf die Spitze wirkende Last möglichst gering zu halten und so eine präzise Messung der winzigen, interatomaren, repulsiven Kräfte zu ermöglichen (im Bereich von Nanonewton oder gar geringer), gilt es, langreichweitige attraktive Wechselwirkungen zu minimieren [117].

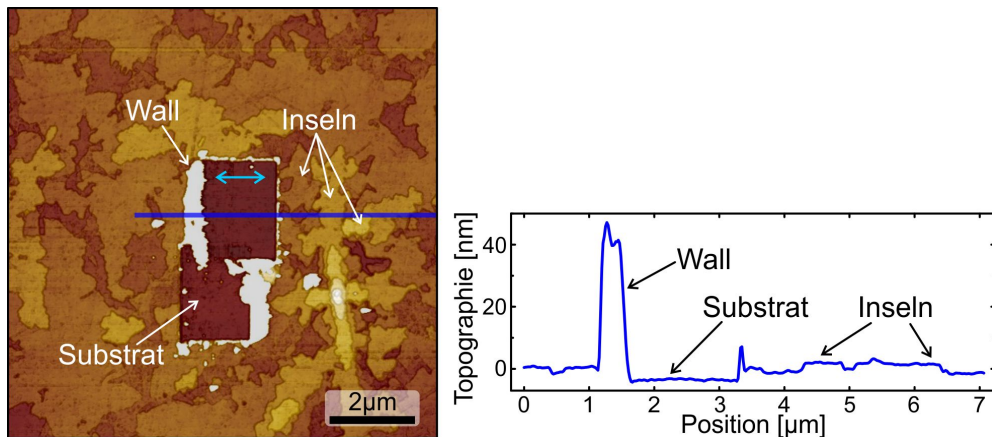


**Abb. 3.1:** Funktionsprinzip der AFM, aus [120].

Je nach Anforderungen, die das und die man an das Experiment stellt, nutzt man in der AFM verschiedene Betriebsmodi. Die beiden wesentlichen Varianten sind im Folgenden skizziert.

**Contact Mode AFM** Im *Contact Mode* wird ein „weicher“ Cantilever mit niedriger Federkonstante eingesetzt. Die Spitze an dessen Ende wird in Kontakt mit der Probenoberfläche gebracht und über diese gerastert. Ähnlich der STM unterscheidet man hier zwischen *Constant Height*- und *Constant Force*-Messungen, wobei bei Erstem die absolute Höhe des Cantilevers über der Probe während des Scans konstant gehalten wird und dessen Auslenkung dem Höhenprofil der Probe folgt. Dies hat eine stark eingeschränkte maximal messbare Höhendifferenz zur Folge, was hohe Bedingungen an die untersuchte Oberfläche stellt und den Scanbereich intrinsisch limitiert. Topographien mit größeren Höhenunterschieden sind besser im *Constant Force*-Modus abzubilden, wobei die Auflagekraft, repräsentiert durch die Auslenkung des Cantilevers, während des Scans konstant gehalten wird. Die dafür notwendige Höhenvariation, die eine Rückkopplungsschleife an den dafür zuständigen Piezoaktuator übergibt, dient als Messsignal. Die Trägheit des Rückkopplungssystems steht hierbei im Wechselspiel mit maximaler Scangeschwindigkeit und Auflösung einer Messung [120].

*Contact Mode* AFM eignet sich hervorragend für die Untersuchung harter Materialien, auf die die Krafteinwirkung der Spitze keinen Einfluss zeigt. Weiche Materie hingegen kann rasch durch die Spitze beiseitegeschoben werden, wie in Abb. 3.2 am Beispiel eines auf GaAs(001) deponierten Pentacenfilms gezeigt.



**Abb. 3.2:** AFM-Abbildung (Topographie) eines PEN-Dünnschfilms auf GaAs(001) im AC-Modus. Im inneren Bereich wurde durch Operation im *Contact Mode* das Substrat freigelegt, wobei sich das beiseitegeschobene Material zu Wällen auftürmte (Scanrichtung mit Pfeil markiert, Höhenprofil entlang blauer Linie).

**Alternating Contact (AC) Mode AFM** Im AC-Modus befindet sich die Spitze während des Scans nicht in ständigem Kontakt zur Probe, was den Abrieb erheblich reduziert. Dies wird durch größeren Abstand zur Probe, d. h. bei leicht repulsiver bis attraktiver Wechselwirkung, bei gleichzeitiger vertikaler Oszillation des Cantilevers bei einer Frequenz nahe seiner Resonanzfrequenz bewerkstelligt. Hierfür kommen kürzere Cantilever zum Einsatz als im *Contact Mode* und die Anregung erfolgt mittels eines piezoelektrischen Signalgebers oder eines oszillierenden Magnetfelds in Kombination mit einem magnetisch beschichtetem Lever (*acoustic* und *magnetic AC mode*). Im Verlauf der Schwingung entsteht wiederholt kurzzeitig Kontakt, was der Betriebsart den oft gebräuchlichen Titel *Tapping Mode* verleiht und wesentlich schonender für die Oberfläche ist als dauerhafter Kontakt [120]. Die Wechselwirkung zwischen Probe und Spitze wirkt sich auf die Frequenz sowie Amplitude und Phase der Oszillation aus. Während die Frequenzvariation Rückschlüsse auf die Topographie der Probe zulässt, beinhalten die anderen beiden Größen Informationen über die Physik der Oberfläche, beispielsweise morphologische Merkmale. Ein Rückkopplungskreis regelt während eines Scans den Abstand zwischen Probe und Spitze, sodass, je nach Setup, entweder Amplitude oder Frequenz der Oszillation auf einem definiertem Referenzwert gehalten werden [120].

In Varianten der genannten Messmodi wird die Scan- bzw. Oszillationsrichtung um 90° gedreht, womit die laterale Signalkomponente reibungssensitive Informationen liefert. So können beispielsweise Domänen organischen Materials aufgelöst werden, die topographisch nicht voneinander unterscheidbar sind. Unabhängig der verwendeten Betriebsart ist eine Nachbearbeitung der Messdaten erforderlich. Diese beinhaltet

das Zusammensetzen der einzeln aufgenommenen Linien, die nicht notwendigerweise unter den selben internen Scanbedingungen aufgezeichnet sind, und die Kompensation von Untergrund, der durch eine nicht-horizontale und -planare Substratoberfläche hervorgerufen wird.

**E** Für die Messungen dieser Studie wurde ein Agilent 5500 SPM-Mikroskop verwendet, betrieben bei Umgebungsbedingungen im *Tapping Mode* mit Cantilever-Resonanzfrequenzen um 300 kHz. Aufgezeichnete Daten wurden mit SPIP 5.1.5 nachbehandelt (Abzug von Untergrund, Messung von Höhenprofilen). So konnten hier beispielsweise die Morphologie von PEN-Dünnschichten auf GaAs(001)- oder aber die Größe und Verteilung kleiner Partikel auf SiO<sub>2</sub>-, Au-, oder Mica-Oberflächen analysiert werden, z. B. von Metall-organischen Gerüsten (*metal-organic frameworks*, MOF) [123] oder Nanopartikeln. In einem Nebenprojekt wurden mittels AFM zudem Oberflächen von photoleitenden niedrigtemperaturgewachsenen GaAs-Terahertzantennen charakterisiert, um ihre Güte mit ihrer Emissionsstärke in Verbindung zu bringen [124].

### 3.3 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

In der Röntgenphotoelektronenspektroskopie (*X-ray photoelectron spectroscopy*, XPS) wird der photoelektrische Effekt ausgenutzt, um mit hoher Oberflächensensitivität Informationen über die atomare Zusammensetzung einer Probe zu erhalten. Hierbei werden mittels Röntgenstrahlung Photoelektronen generiert, deren kinetische Energie Aufschluss über ihren elementaren Ursprung geben. Bei scharfem Energieprofil der Lichtquelle können zusätzlich energetische Verschiebungen, verursacht durch die chemische Umgebung und Bindungssituation eines Atoms und aufgrund der Spin-Bahn-Kopplung, aufgelöst werden. Dies ermöglicht eine Analyse der Struktur, Ordnung, Bedeckung und chemischen Integrität dünner Schichten [125].

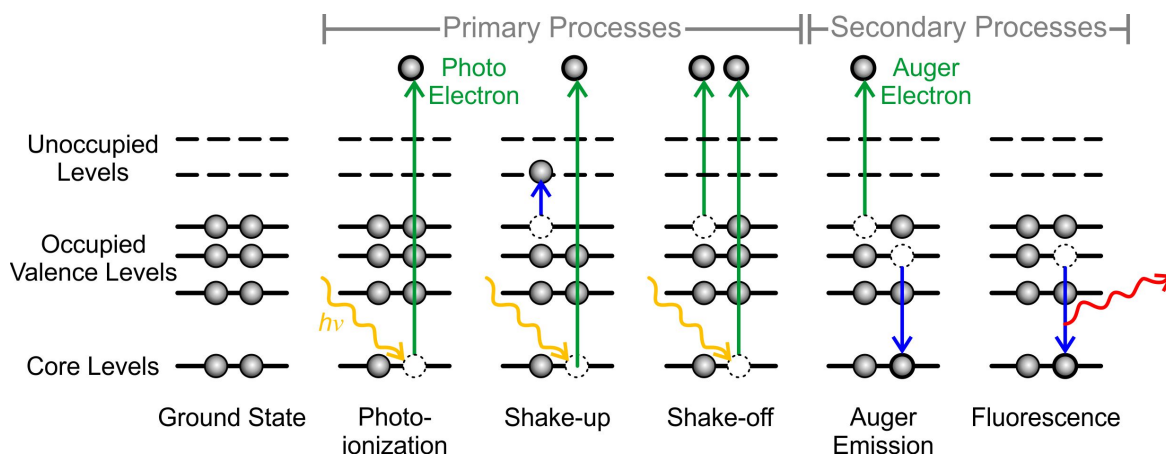
#### 3.3.1 Prinzip

Die Interaktion eines Röntgenquants mit einem Atom bewirkt die Anregung eines kernnahen Elektrons in unbesetzte äußere Schalen oder, bei genügend hoher Energie, ins Kontinuum (schematisch als *Photoionization* in Abb. 3.3 dargestellt). Die Ionisation erfordert eine bestimmte Energie, die charakteristisch für Bindungslevel von Atomen ist. Zusätzliche Anregungsenergie wird in kinetische Energie des herausgeschlagenen Elektrons umgesetzt, in seltenen Fällen werden Elektronen höherer Niveaus mitgerissen (*Shake-up* oder *Shake-off*-Prozess, vgl. Abb. 3.3). Die energieaufgelöste Detektion der durch Röntgenstrahlung ausgelösten Elektronen (primäre Prozesse) ermöglicht somit einen Rückschluss auf die üblicherweise in XP-Spektren aufgetragene Bindungsenergie (BE bzw.  $E_B$ ) der Ausgangszustände, was folgende Energiebilanz zusammenfasst:

$$E_B = h\nu - E_{\text{kin}} - \Phi_A, \quad (3.2)$$

wobei  $h\nu$  die Anregungsenergie der Photonen und  $E_{\text{kin}}$  die kinetische Energie der Elektronen beschreibt. Zudem wird hierin mit  $\Phi_A$  die Austrittsarbeit des Analysators





**Abb. 3.3:** Qualitative Energiediagramme zur Erläuterung verschiedener Elektronenprozesse bei und in Folge von Anregung durch Röntgenstrahlung ( $h\nu$ ).

bedacht, wohingegen die der Probe nicht zu berücksichtigen ist. Im Spektrum markiert ein Bindungspeak die minimale Energie, die zur Ionisation eines Zustands notwendig ist. Mit ihm geht eine Stufe einher, die auf einen Untergrund durch gestreute Elektronen dieses Zustands zurückzuführen ist. Durch die Spin-Bahn-Kopplung spaltet er sich für Nebenquantenzahlen  $l > 0$  in ein Dublett auf.

In Folge der Ionisation von Kernniveaus werden die entstandenen Löcher durch Rekombinationsprozesse gefüllt (sekundäre Prozesse). Diese erfolgt typischerweise durch energetisch höherliegende Elektronen, die während des Prozesses die Energie abgeben, die der Differenz der Niveaus entspricht. Dies kann radiativ erfolgen (Fluoreszenz), zu einer gewissen Wahrscheinlichkeit allerdings, die bei Elementen kleiner Kernladungszahl und damit in der Organik wesentlich höher liegt als bei schweren Elementen, wird die abgegebene Energie auf ein weiteres Elektron übertragen, das in der Folge das Atom verlässt (Auger-Emission)<sup>1</sup>. Da Auger-Elektronen im Gegensatz zu primären Photoelektronen eine kinetische Energie besitzen, die unabhängig der anregenden Photonenenergie ist, können sie durch Variation derselben im Energiespektrum leicht von jenen unterschieden werden. Außerdem sind ihre Signale gewöhnlich breiter. Der Einfluss von *Shake-up*-Prozessen wiederum ist durch Beiträge erkennbar, die aufgrund der reduzierten kinetischen Energie typischerweise wenige Elektronenvolt oberhalb des zugehörigen Ionisationspeaks angesiedelt sind. Größere Verschiebungen im Bereich von etwa 20 bis 25 eV, manchmal in Serien, sind Energieverlusten durch Wechselwirkungen mit anderen oberflächennahen Elektronen zuzuordnen (Plasmonenanregung). Die Emission von Photoelektronen aus Molekülorbitalen oder Valenzbändern schlägt sich im Energiespektrum durch Peaks im Bereich unterhalb 15 eV nieder [125].

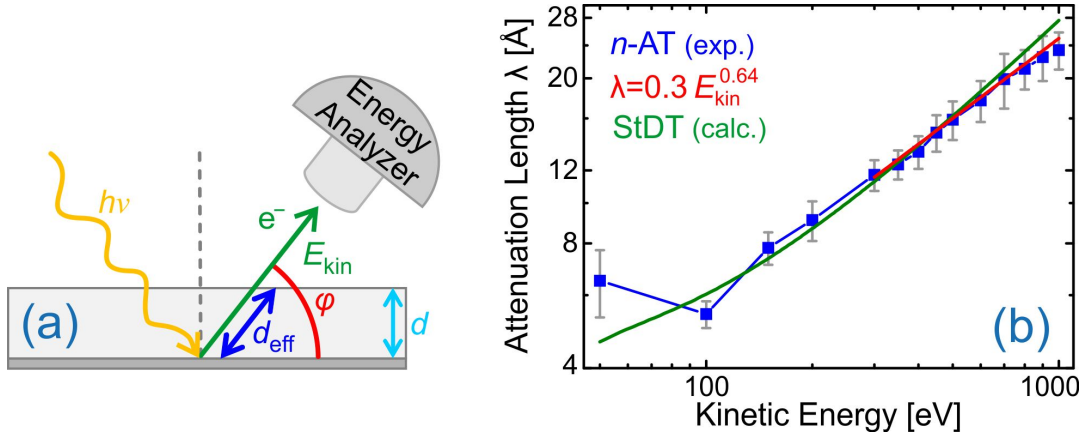
### 3.3.2 Quantitative Auswertung

Die gemessene Intensität ist proportional zur Anzahl der Elektronen, die die Detektionseinheit treffen. Sie ist neben geometrischen Aspekten abhängig von der Anzahl

<sup>1</sup>Zur Nomenklatur: Auger-Elektronen werden nach den beteiligten Energieniveaus indiziert: (1) Niveau initialen Lochs, (2) Ursprungslevel rekombinierenden Elektrons, (3) und ggf. (4) Ursprungslevel zweiten (und dritten) ausgelösten Elektrons – z. B. Index KMN für den in Abb. 3.3 skizzierten Fall.

auf der Probe ausgelöster Elektronen und ihrer Streuwahrscheinlichkeit auf dem Weg zum Detektor. Müssen sie ein Material durchdringen, nimmt ihre Intensität gemäß des Lambert-Beer'schen Gesetzes exponentiell mit der durchlaufenen Strecke ab. Durch Veränderung des Austrittswinkels  $\varphi$  der Elektronen (normaler Austritt bei  $90^\circ$ ) lässt sich die effektiv zurückzulegende Strecke im Medium ( $d_{\text{eff}}$ ) modifizieren, vgl. Abb. 3.4 (a). So gilt für die gemessene Intensität  $I$  bei einer Adlage homogener Dicke  $d$  und Primärintensität  $I_0$ :

$$I = I_0 \exp\left(-\frac{d_{\text{eff}}}{\lambda}\right) = I_0 \exp\left(-\frac{d}{\lambda \sin \varphi}\right). \quad (3.3)$$



**Abb. 3.4:** (a) Skizze zur Geometrie in der XPS mit nach Röntgenanregung ( $h\nu$ ) unter Winkel  $\varphi$  emittiertem Elektron ( $e^-$ ). (b) Darstellung der Attenuierungslänge in Abhängigkeit von  $E_{\text{kin}}$  für  $n$ -Alkanthiole auf Gold (Daten aus [126]) und StDT (berechnet [127]).

Das Maß der Abschwächung wird hierbei beschrieben über den Parameter  $\lambda$ , der üblicherweise mit der inelastischen mittleren freien Weglänge (IMFP, von engl. *inelastic mean free path*) identifiziert wird, welche die durchschnittlich zurückgelegte Strecke der Elektronen zwischen zwei inelastischen Stößen beschreibt. Ihr Wert ist sowohl energie- als auch materialabhängig und lässt sich auf Basis empirischer Korrelationen abschätzen, wie in Abb. 3.4 (b) für StDT abgebildet<sup>2</sup> [127–129]. Unter Hinzunahme elastischer Stöße gelangt man zur effektiven Attenuierungslänge (EAL, engl. *effective attenuation length*), die leicht geringer ausfällt und eine präzisere Beschreibung liefert. Ebenso wie die IMFP lässt sie sich für verschiedene Materialien individuell ermitteln [130, 131]. Auf experimenteller Basis bestimmten Lamont und Wilkes für  $n$ -Alkanthiole eine Attenuierungslänge, die mit etwa 5 Å ihr Minimum bei 100 eV hat, während sie bei 1000 eV rund 23 Å beträgt. Im Bereich von 300 bis 1000 eV lässt sie sich näherungsweise über den Ausdruck  $\lambda = 0.3 E_{\text{kin}}^{0.64}$  beschreiben (vgl. Abb. 3.4 (b)) [126].

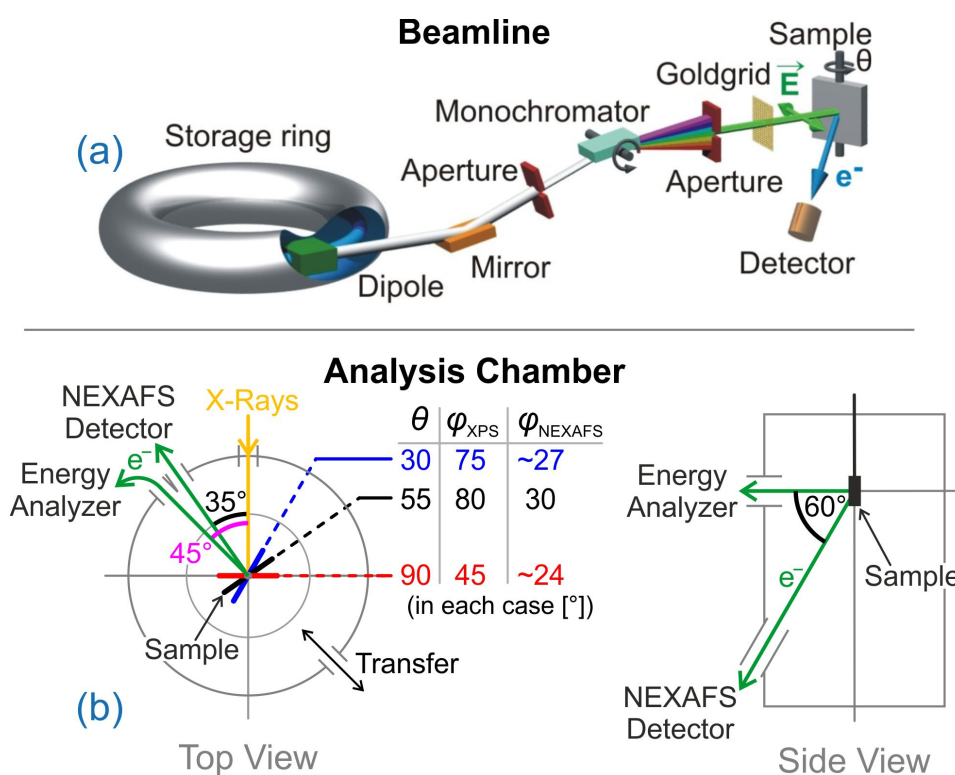
Beschriebene Reduktion der gemessenen XPS-Intensität ermöglicht die Abschätzung von Schichtdicken. Über die Einstellbarkeit der Oberflächensensitivität können anhand von Messserien mit variiertem Austrittswinkel Spezies innerhalb eines Dünnschichtfilms lokalisiert werden [102, 132]. Alternativ erlaubt die Energieabhängigkeit des Abschwächungskoeffizienten die Tiefenprofilierung einer Probe auf Basis von Messungen bei

<sup>2</sup>Hier abgeschätzt mittels TPP-2M-Formel mit einer Dichte von  $1.2 \text{ g/cm}^3$  und einer Bandlückenenergie von 3 eV [127].

verschiedenen Anregungsenergien [133]. Dabei ist zu beachten, dass inhomogene Schichten, z. B. bei Vorliegen von Inselwachstum und Entnetzung, sich der schlichten Analyse entziehen.

### 3.3.3 Experimenteller Aufbau

XPS erfordert experimentell eine UHV-Kammer mit Röntgenquelle, Probenhalter und Energieanalysator. Konventionelle Laborquellen liefern Röntgenstrahlung definierter Energie, abhängig vom Anodenmaterial. Für die Experimente, die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden, wurde jedoch eine Synchrotronquelle verwendet. Sie liefert kohärente Strahlung hoher Brillanz und Intensität mit kontinuierlich einstellbarer Energie über einen breiten spektralen Bereich. Dies ermöglicht eine flexible Anpassung der Experimente an die jeweilige Fragestellung und höchst sensitive Detektion verschiedener Elemente.



**Abb. 3.5:** (a) Schematische Darstellung des Strahlengangs in einer Dipol-Beamline vom Speicherring bis zur Probe, aus [134]. (b) Skizze der Messanordnung in der Analysechamber in Drauf- und Seitenansicht.

Konkret wurde die Synchrotronquelle BESSY II in Berlin-Adlershof mit der Dipol-Beamline HE-SGM (kurz für *high-energy spherical grating monochromator*) genutzt [135]. Mithilfe eines im Strahlengang rotierbaren Monochromators, vgl. Abb. 3.5 (a), können hier zur Analyse von Oberflächen aus einem breiten Spektrum Photonenenergien zwischen 100 und 800 eV gewählt werden, wobei die energetische Auflösung im Bereich der Kohlenstoff K-Kante 300 meV beträgt. In der Analysechamber trifft der Strahl bei geöffnetem Beamshutter auf die Probe, die auf einem drehbaren Manipulator elektrisch geerdet montiert ist. Von ihr emittierte Elektronen werden in einem hemisphärischen Energieanalysator (Scienta R3000) energieaufgelöst registriert.



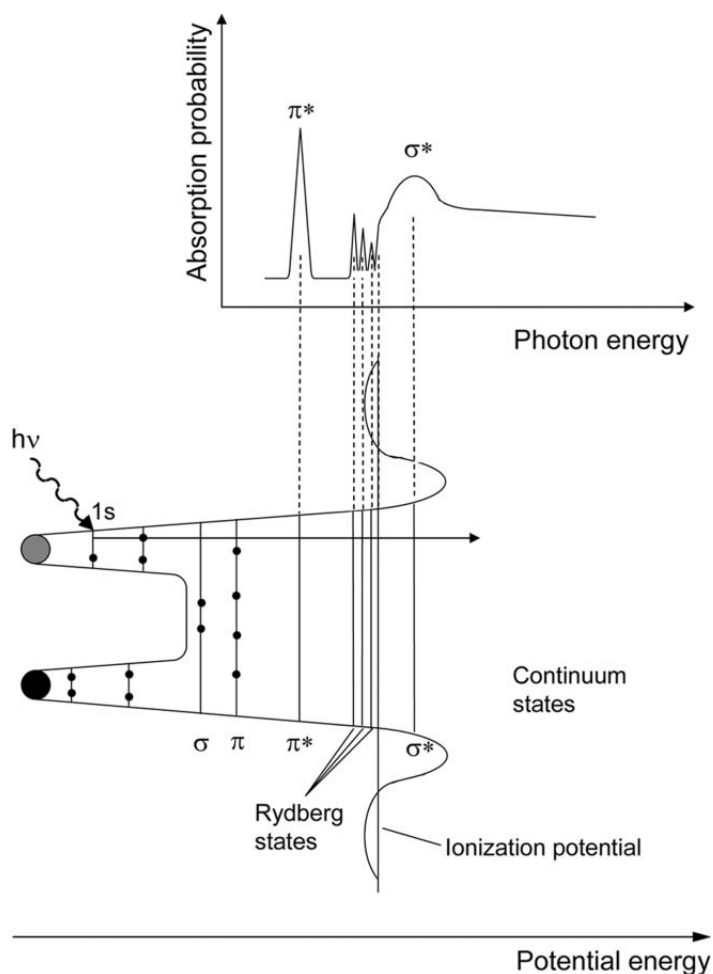
Da minimale Abweichungen in der absoluten Winkelposition des Monochromators sich empfindlich auf die eingestellte Photonenenergie auswirken, müssen erhaltene Messergebnisse auf eine bekannte Referenz kalibriert werden. Bei der Verwendung von Goldsubstraten wird hierfür die Energieachse auf die  $\text{Au}4f_{7/2}$ -Linie bei 84.0 eV referenziert [125], bei Messungen an GaAs erfolgt eine Kalibrierung anhand des  $\text{As}3d$ -Dubletts, dessen Maximum (Schwerpunkt) auf 41.3 eV festgelegt wird (BE von  $\text{As}3d_{5/2}$  bei 41.1 eV, Dublettaufspaltung  $\Delta = 0.69$  eV bei Peakverhältnis 3:2) [47, 61, 125, 136, 137]. Spektren werden mit Anregungsenergien von  $h\nu = 350$  eV (Gold) bzw. 580 eV (GaAs) und, sofern nicht anders erwähnt, bei normaler Emission aufgezeichnet ( $\varphi = 90^\circ$ ), was bei vorliegender Messgeometrie einen Einfallswinkel von  $\theta = 45^\circ$  mit sich bringt, vgl. Abb. 3.5 (b). Die Temperatur der Probe wird mithilfe eines K-Typ-Thermoelements direkt auf ihrer Oberfläche ermittelt und zwischen ausgiebigen Messungen wird die Messposition gewöhnlich variiert, da die verwendete Strahlung Veränderungen im untersuchten organischen Material induziert.

## 3.4 Röntgennahkantenabsorptionsspektroskopie (NEXAFS)

Eine weitere Methode, bei der Röntgenstrahlung zum Auslösen von Elektronen aus dem untersuchten Material genutzt wird, ist die NEXAFS-Spektroskopie (von engl. *near-edge X-ray absorption fine-structure*). Sie erfordert polarisiertes kohärentes Licht durchstimmbarer Energie, was die Verwendung einer Synchrotronquelle unabdingbar macht. Neben der oberflächensensitiven Identifikation von Materialien können aus NEXAFS-Daten unbesetzte elektronische Zustände nahe der Ionisationskante untersucht und Rückschlüsse über die Orientierung von Molekülen in Schichtsystemen gezogen werden [134, 138, 139].

### 3.4.1 Messprinzip

Die Charakterisierungsmethode ist energetisch auf ein Fenster um eine bestimmte Ionisationskante eines elektronischen Zustands fokussiert, z. B. die  $\text{C}1s$ -,  $\text{N}1s$ - oder  $\text{F}1s$ -Kante. Die Anregungsenergie ist dabei nicht konstant wie bei der XPS, sondern wird innerhalb entsprechenden energetischen Bereichs variiert. So kann über resonante Anregung die Feinstruktur der Absorptionskante aufgelöst werden. Je nach Energie werden Elektronen aus dem Kernniveau ins Kontinuum oder in diskrete unbesetzte Zustände nahe des formalen Ionisationspotentials (IP) angeregt, wie schematisch in Abb. 3.6 dargestellt, ehe sie nach kurzer Zeit relaxieren ( $t < 10^{-14}$  s) oder ins Kontinuum zerfallen. Zustände unterhalb der Ionisationskante sind dabei erheblich langlebiger als solche oberhalb der Kante, die lediglich aufgrund des Zentripetalpotentials des angeregten Zustands existieren. Gemäß der Unschärferelation erscheinen sie im Feinstrukturspektrum schärfer. Als Zeugen der Anregungen werden dafür nicht die angeregten Kernelektronen selbst, sondern Auger-Elektronen herangezogen, die im Prozess der Wiederbesetzung des Kernlochs ausgesandt werden. Ihre Anzahl ist proportional zur Absorptionswahrscheinlichkeit von Photonen einer bestimmten Energie.

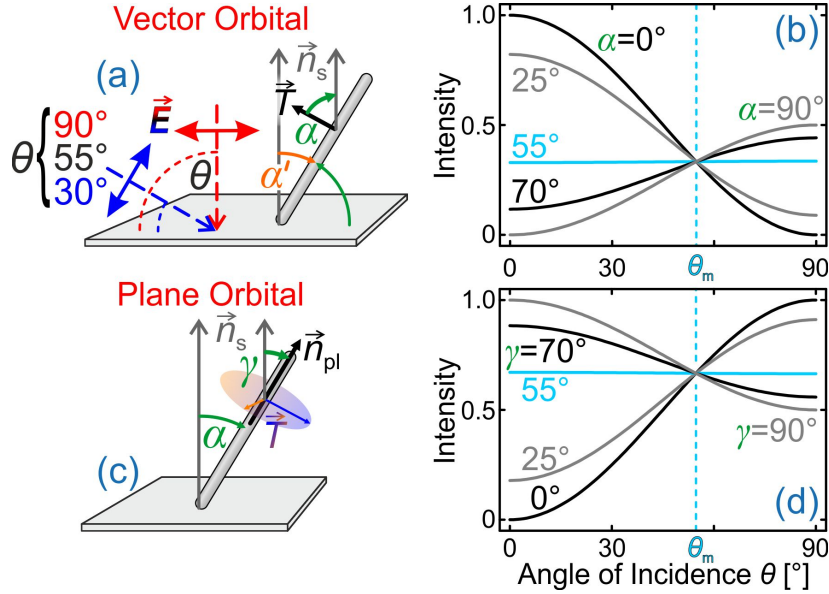


**Abb. 3.6:** Schematische Darstellung des Potentials eines diatomigen Moleküls (unten) zur Illustrierung der Entstehung von Resonanzen im K-Kanten NEXAFS-Spektrum (oben), aus [139].

### 3.4.2 Winkelabhängigkeit der Intensität

Eine Anregung von Elektronen von einem besetzten in einen unbesetzten Zustand ist nur dann möglich, wenn der elektrische Feldvektor des Lichts,  $\vec{E}$ , und das Dipolmoment des elektronischen Übergangs (TDM oder  $\vec{T}$ , von engl. *transition dipole moment*) nicht orthogonal zueinander stehen. Mathematisch ist dies über  $I \propto |\vec{E} \cdot \vec{T}|^2$  darzustellen [138]. Bei Molekülen müssen dabei überwiegend Anregungen in Zielzustände betrachtet werden, die sich aus den Orbitalen verschiedener Bindungen zusammensetzen. Wie die Moleküle selbst sind auch ihre Molekülorbitale in der Regel höchstgradig directional. So sind in konjugierten  $\pi$ -Systemen, in denen  $sp^2$ -hybridisierte Kohlenstoffatome über  $\sigma$ -Bindungen kovalent gebunden sind und die dazu orthogonal orientierten  $\pi$ -Keulen ein System delokalierter Elektronen formen, beispielsweise  $\sigma^*$ -artige Übergänge innerhalb der aromatischen Ringe möglich, während  $\pi^*$ -Übergänge senkrecht dazu anzuregen sind. Demzufolge wirkt sich die Orientierung des Moleküls relativ zur einstrahlenden linear polarisierten Röntgenstrahlung auf die gemessene NEXAFS-Intensität der unterschiedlichen Resonanzen aus. Liegt auf einer Probe im Mittel eine Vorzugsorientierung der TDMs von Zuständen im Bereich anregender Energie vor, so bewirkt die Variation des Einstrahlwinkels eine systematische Intensitätsvariation, die man als linearen Dichro-

ismus bezeichnet. Sofern die Signale eindeutig gerichteten Übergängen innerhalb des Moleküls zuzuordnen sind, lässt sich dadurch auf dessen durchschnittliche Orientierung auf der Probe schließen.



**Abb. 3.7:** Geometrien und funktionale Zusammenhänge zur Interpretation winkelabhängiger NEXAFS-Messungen bei stäbchenförmigen Molekülen im Fall eines (a,b) senkrecht zur Molekülebene stehenden Vektororbitals sowie einer (c,d) senkrecht zur molekularen Langachse orientierten Orbitalebene. Die NEXAFS-Intensitätsverläufe  $I(\alpha, \theta)$  bzw.  $I(\gamma, \theta)$  sind jeweils für  $P = 1$  berechnet und die *magischen Winkel* hellblau hervorgehoben.

Man unterscheidet zwei Darstellungsarten in der geometrischen Betrachtung der Winkelabhängigkeit des Signals [138]. Unabhängig des Charakters eines Übergangs wird dieser individuell behandelt, wobei das TDM durch einen Vektor repräsentiert wird, oder eine rotationssymmetrische Ebene betrachtet, die durch mehrere Vektoren aufgespannt wird, vgl. Abb. 3.7 (a) bzw. (c). Da das eintreffende Licht nicht perfekt linear polarisiert, sondern leicht elliptisch ist (d. h. Polarisationsfaktor  $P < 1$ , im Fall hier verwendeten Aufbaus  $P = 0.91$ ), muss neben dem dominierenden Anteil parallel der Zielpolarisation ein dazu senkrechter Anteil berücksichtigt werden. Der Einfallswinkel des Lichts,  $\theta$ , wird relativ zur Probenoberfläche definiert und unter der Voraussetzung einer drei- oder höherwertigen Symmetrie des Substrats, wie sie beispielsweise bei Au(111)- oder GaAs(001)-Oberflächen vorliegt, entfällt die Abhängigkeit von der azimuthalen Orientierung der TDMs. Für den Vektorfall kann man schließlich die winkelabhängige NEXAFS-Intensität theoretisch darstellen mit

$$\begin{aligned}
 I_v(\alpha, \theta) &\propto P \cdot I_v^{\parallel} + (1 - P) \cdot I_v^{\perp} \\
 &= P \cdot \left( \cos^2 \theta \cos^2 \alpha + \frac{1}{2} \sin^2 \theta \sin^2 \alpha \right) + (1 - P) \cdot \frac{1}{2} \sin^2 \alpha \\
 &= P \cos^2 \theta \left( \frac{3 \cos^2 \alpha}{2} - \frac{1}{2} \right) + \frac{\sin^2 \alpha}{2}, \quad (3.4)
 \end{aligned}$$

aufgetragen in Abb. 3.7 (b). Hierbei definiert  $\alpha$  den Winkel des Übergangsdipolmoments ( $\vec{T}$ ) bezüglich der Oberflächennormalen ( $\vec{n}_s$ ). Beschreibt man im Fall planarer

aromatischer Moleküle, wie beispielsweise Benzol, Pentacen oder Stilbendithiol, die senkrecht auf der aromatischen Ebene stehenden  $\pi^*$ -Übergänge, können diese aufgrund ihrer Kollinearität zusammengefasst werden. Liegt keine systematische Drehung des Moleküls um seine Langachse (*Twist*) vor, entspricht  $\alpha$  folglich dem Winkel, der durchschnittlich zwischen molekularer Langachse und Probenoberfläche eingeschlossen wird. Die Verkipfung der molekularen Langachse relativ zu  $\vec{n}_s$  (*Tilt*) ergibt sich damit zu  $\alpha' = 90^\circ - \alpha$ . Bei vorliegendem Twist,  $\beta$ , lässt sie sich indes über die Darstellung  $\cos(\alpha) = \sin(\alpha') \cdot \cos(\beta)$  ermitteln. Darüber hinaus gilt es, das Packungsmotiv im Dünnschicht zu berücksichtigen, beispielsweise eine *Herringbone*-Struktur mit relativ zueinander verdrehten Molekülen [90, 134, 140].

Eine Ebene, die durch eine Gruppe von Vektoren mit mehr als zweifacher Rotations-symmetrie um eine gemeinsame Achse aufgespannt wird, lässt sich hingegen mittels

$$\begin{aligned} I_p(\gamma, \theta) &\propto P \cdot I_p^\parallel + (1 - P) \cdot I_p^\perp \\ &= P \cdot \left( 1 - \cos^2 \theta \cos^2 \gamma - \frac{1}{2} \sin^2 \theta \sin^2 \gamma \right) + (1 - P) \cdot \frac{1}{2} (1 + \cos^2 \gamma) \\ &= P \cos^2 \theta (1 - 3 \cos^2 \gamma) + \cos^2 \gamma + 1. \end{aligned} \quad (3.5)$$

beschreiben (vgl. Abb. 3.7 (c,d)). Ihre Orientierung wird dabei über den Winkel  $\gamma$  beschrieben, den ihre Normale ( $\vec{n}_{pl}$ ) mit der Oberflächennormalen einschließt. Bei einer Ebene, die senkrecht zur molekularen Langachse orientiert ist, entspricht  $\gamma$  folglich dem Winkel zwischen dieser und der Oberflächennormalen,  $\alpha$ .

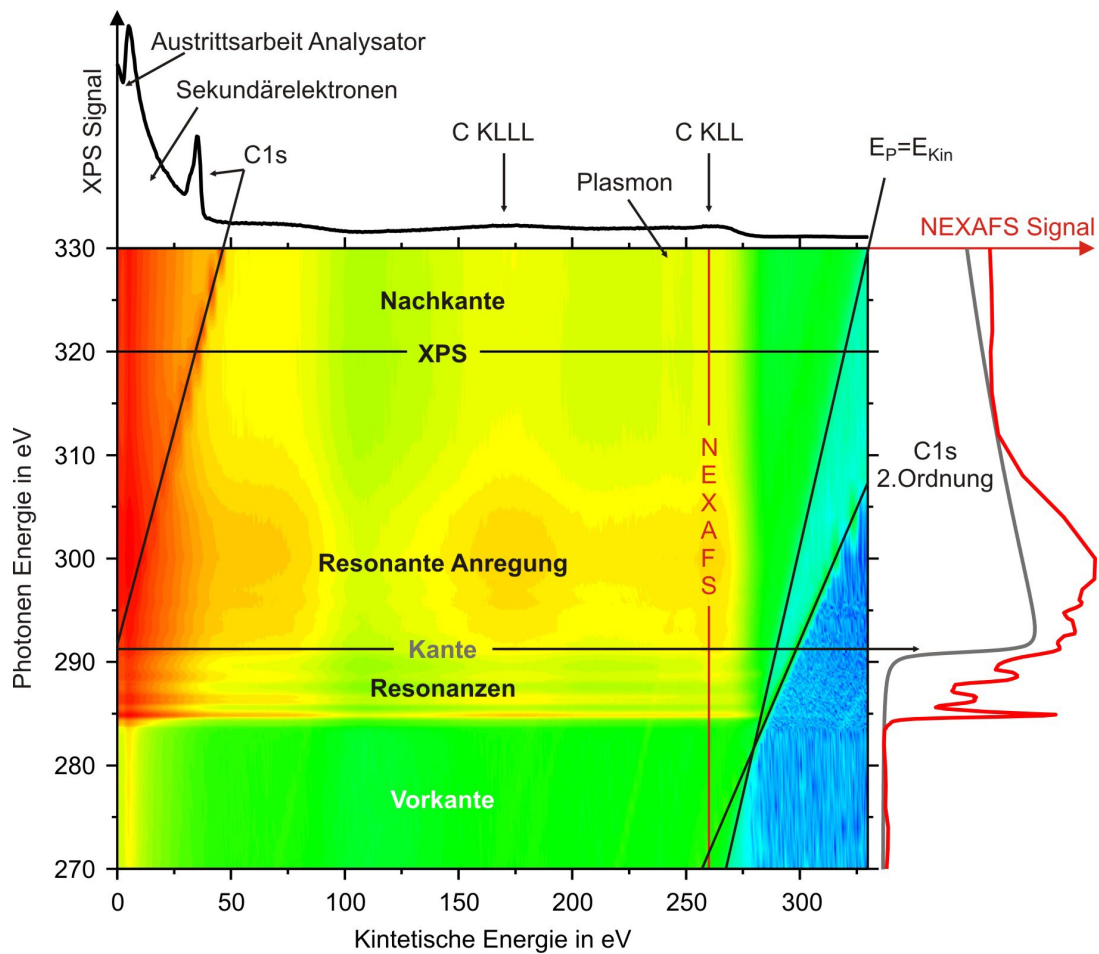
Man erkennt in beiden Repräsentationen, dass es einen Winkel  $\alpha$  bzw.  $\gamma$  gibt, für den die Winkelabhängigkeit der Intensität verschwindet. Dieser sogenannte *magische Winkel* ( $\alpha_m, \gamma_m$ ) beträgt etwa  $54.7^\circ$  und hat zur Konsequenz, dass ein entsprechend gegen die Oberflächennormale verkipptes Vektororbital bzw. eine um  $35.3^\circ$  gegenüber der Normalen verkippte Orbitalebene bei NEXAFS-Messungen keinen linearen Dichroismus zeigt. Eine Probe mit Molekülen dieser mittleren Orientierung ist damit in der NEXAFS-Analyse nicht von einer Ansammlung isotrop verteilter Spezies unterscheidbar. Überdies kann man einen magischen Einstrahlwinkel  $\theta_m$  über  $\cos \theta_m = 1/\sqrt{3P}$  definieren ( $\theta_m \approx 55^\circ$ ), der ungeachtet der Orientierung der TDMS gleiche Intensität liefert [138]. Unter  $\theta_m$  aufgezeichnete Spektren repräsentieren somit den spektralen Fingerabdruck eines Moleküls und eignen sich am besten zur Identifikation und Vergleichbarkeit der untersuchten Spezies.

### 3.4.3 Experiment

In dieser Arbeit werden ausschließlich NEXAFS-Messungen diskutiert, die an der C1s-Kante aufgezeichnet wurden. Hierfür wurde der gleiche Aufbau verwendet wie für die XPS-Messungen (siehe Abschnitt 3.3.3). Da sämtliches organisches Material kohlenstoffhaltig ist, erfordern Messungen an der K-Kante des Kohlenstoffs extreme Reinheit im Strahlengang, die nur an wenigen Beamlines weltweit gegeben ist. Messungen mit variierendem Einstrahlwinkel werden über Rotation der lateral in der Mitte der Analyse-kammer platzierten Probe bewerkstelligt, wie in Abb. 3.5 (b) skizziert. Der

Elektronendetektor ist schräg unterhalb der Probe angebracht, wodurch der Emissionwinkel der Elektronen nur leichte Abhängigkeit des Einstrahlwinkels der Photonen zeigt. Er beträgt  $24^\circ$  bis  $30^\circ$  für Werte von  $\theta$  zwischen  $20^\circ$  und  $90^\circ$ , was eine hohe und zugleich vergleichbare Oberflächensensitivität mit sich bringt.

Auftreffende Elektronen werden energieunabhängig gezählt, allerdings kann über ein elektrisches Gegenfeld, das vor dem Detektor erzeugt wird und ankommende Elektronen abbremst, die Minimalenergie registrierter Elektronen eingestellt werden. So unterscheidet man die Messmodi *total electron yield* (TEY, ohne Gegenfeld) und *partial electron yield* (PEY, mit aktiviertem Verzögerungsfeld). In den hier präsentierten Messungen wurde im PEY-Modus mit einem Gegenfeld von  $-150$  V gearbeitet, d. h. es werden nur Elektronen detektiert, die die Probe mit einer kinetischen Energie von über  $150$  eV verlassen. Dies erhöht die Oberflächensensitivität, da überwiegend



**Abb. 3.8:** Falschfarbendarstellung der Intensität (logarithmisch aufgetragen) im C1s-Energiebereich eines C<sub>60</sub>-Fulleren/PEN-Schichtsystems auf SiO<sub>2</sub>, wobei das sichtbare Signal ausschließlich von Kohlenstoff stammt. Blau entspricht niedriger, rot hoher Zählrate. Horizontale Schnitte beschreiben XPS-Messungen mit einer Anregungsenergie zwischen 270 eV und 330 eV, ein Beispielspektrum für  $h\nu = 320$  eV ist oben im Bild angefügt. Ein vertikaler Schnitt entspricht einem NEXAFS-Spektrum (rechts dargestellt für  $E_{\text{kin}} = 260$  eV) [141].

Auger-Elektronen detektiert, hingegen primär emittierte Photoelektronen sowie stark gestreute niederenergetische Elektronen nicht berücksichtigt werden (vgl. Abb. 3.8). In einem weiteren Modus wird das Fenster der kinetischen Elektronenenergie von beiden



Seiten beschnitten. So wird gezielt ein Auger-Peak ausgewählt, um nur Elektronen zu detektieren, die innerhalb eines Toleranzbereichs um entsprechende Energie liegen, beispielsweise die  $C_{KLL}$ -Linie bei 260 eV. Die Möglichkeit dieses sogenannten *Auger electron yield* (AEY) ist in verwendetem Setup aufgrund des Vorhandenseins eines Energieanalysators für Elektronen gegeben.

Das sukzessive Regeln der Anregungsenergie durch Rotation des Monochromatorgitters erfordert eine Kalibrierung der nominellen Energieachse. Dazu dient der an einem im Strahlengang angebrachten Goldgitter gemessene Photostrom (vgl. Abb. 3.5), dessen über die Dauer gleich bleibende Kohlenstoffverunreinigung ein Referenzsignal mit ausgeprägtem zeitlich konstantem Absorptionsmaximum (bei 284.9 eV) liefert.

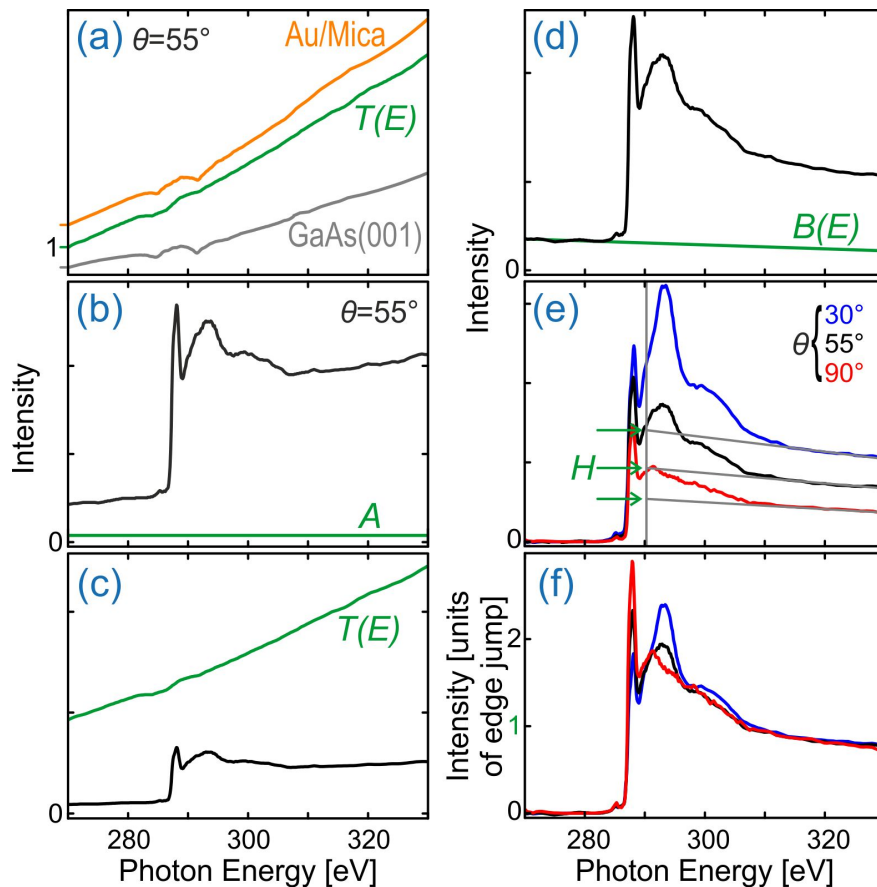
### 3.4.4 Datennormierung

Um die Intensitäten verschiedener Spektren miteinander vergleichen zu können, die aufgrund der festen Detektorgeometrie bei variierender Probenrotation stark schwankt, sind die aufgenommenen Messdaten nach der Energiekalibrierung zu normieren. Dazu werden die Daten in einem Energiebereich aufgezeichnet, der um die eigentliche feinstrukturierte Kante hinausreicht. Die Intensität energetisch einige Elektronenvolt unterhalb der Kantenenergie (Vorkante) dient als Nullreferenz, da hier noch keine  $C1s$ -Anregungen möglich sind (vgl. Abb. 3.8). Die nachfolgende Absorptionskante lässt sich im Spektrum mit einer Fehler- oder Arkustangensfunktion beschreiben, deren Position sich allerdings nicht ohne Weiteres aus den experimentellen Daten definieren lässt und deren Breite Ermessenssache ist [138, 142]. Aus diesen Gründen wird sie hier nicht von den Daten subtrahiert, stattdessen werden diese stets inklusive Absorptionskante dargestellt und diskutiert. Energetisch oberhalb des Kantensprungs (Nachkante) fällt das Untergrundsignal sodann entsprechend des Verlaufs des Photoabsorptionsquerschnitts exponentiell ab, für  $C1s$  mit einem Koeffizient von etwa  $0.01053 \text{ eV}^{-1}$  zu beschreiben [143]. Dieser Verlauf sollte in allen  $C1s$ -Spektren identisch sein, lediglich modifiziert mit Signal aus zweifachen Ionisationsprozessen, deren Auftreten näherungsweise als  $\theta$ -unabhängig betrachtet werden kann. Des Weiteren müssen die energieabhängigen Intensitätsvariationen des eingehenden Strahls, d. h. die Transmission des Monochromators, berücksichtigt werden, bei sehr dünnen Schichten (typischerweise (Sub-)Monolagen) außerdem das Signal von Sekundärelektronen des Substrats. Es macht sich in der Vorkantenregion durch eine Abweichung von der Horizontalen bemerkbar. Im Rahmen dieser Arbeit wurden hierfür zwei Normierungsstrategien angewandt, die im Folgenden kurz skizziert werden.

**Etablierte Normierung** Dieses Vorgehen wurde auf die in Abschnitten 4.1, 6.2.2 und 6.3 diskutierten Datensätze angewandt und enthält folgende Schritte:

1. Abzug eines instrumentellen Offsets, der durch das Rauschen des Detektors und der Elektronik gegeben ist. Er wird durch Messung bei geschlossenem Beamshutter ermittelt oder rückwirkend rekonstruiert (Schritt oft ausgelassen).

2. Division durch das Substratsignal, aufgezeichnet an einem kohlenstofffreien Substrat, dargestellt in Abb. 3.9 (a). Es enthält die Transmission des Monochromators sowie das Signal detektierter Sekundärelektronen.
3. Subtraktion der Daten um Vorkantenintensität, gemittelt über den Datenpunkt bei 270 eV und wenige weitere, um diese auf '0' zu setzen.
4. Division durch Intensität der Nachkante, gemittelt über wenige Datenpunkte von unterhalb und inklusive 330 eV. Damit wird sie auf Intensität '1' definiert, womit die Absorptionskante in allen gleichermaßen normierten Spektren selbe Höhe aufweist.



**Abb. 3.9:** (a) Transmissionskurve der Beamline (grün, aus [135]) und Spektren von sauberer Au/Mica (orange) und GaAs(001)-Probe (grau), gemessen bei  $\theta = 55^\circ$  im Bereich der C1s-Kante, auf ersten Datenpunkt normiert und zur Übersichtlichkeit vertikal verschoben. (b–f) Illustration des C1s NEXAFS-Normierungsvorgehens nach [144] am Beispiel eines Datensatzes von ODT auf Au(111). Zur Erläuterung siehe Text.

**Normierung nach S. Calvin [144]** Diese Normierungsstrategie wurde auf die in Abschnitten 5.2 und 6.2.1 präsentierten ODT-Datensätze angewandt, hat sich allerdings in Fachkreisen noch nicht etabliert. Sie besteht aus vier Schritten, vgl. Abb. 3.9 (b–e):

1. Abzug des instrumentellen Offsets ( $A$ ).
2. Division durch die Transmission des Monochromators  $T(E)$  (aus [135]). Auffällig ist hier eine kaum vorhandene Signatur in der Region der C1s-



Kante, was eine extrem geringe Kohlenstoffverunreinigung der Optiken der HE-SGM-Beamline offenbart. Bei Messungen an GaAs-Oberflächen wird alternativ die GaAs(001)-Transmission verwendet (a).

3. Die Abweichung der Vorkantenregion von einer Horizontalen ist im Wesentlichen auf Sekundärelektronen des Substrats zurückzuführen, beispielsweise inelastisch gestreute Photoelektronen, zurückzuführen. Da Gold wie auch Galliumarsenid in diesem Energiebereich keine ausgeprägte Absorptionskante oder Photoemission aufweisen, ist mit höherer Energie lediglich geringe Variation dieses Signals zu erwarten, sodass es gut mit einer Geraden  $B(E)$  approximiert werden kann.
4. Nach Abzug des Untergrunds erfolgt die Normierung auf die Stufenhöhe am Ionisationspotential  $H$ . Dazu wird das nominell vom Röntgeneinfallswinkel unabhängige Nachkantensignal ab 310 eV durch eine Gerade angenähert, die auf das IP (hier bei ca. 290.35 eV) extrapoliert den Normierungsdivisor liefert.

Insgesamt stellt das Prozedere die Reduzierung der gemessenen Rohintensität  $I_0(E)$  auf die tatsächlichen Beiträge des untersuchten Moleküls  $I_{\text{Mol}}$  dar. Es lässt sich folgendermaßen zusammenfassen:

$$I_{\text{Mol}}(E) = \frac{1}{H} \left( \frac{I_0(E) - A}{T(E)} - B(E) \right). \quad (3.6)$$

Die damit erhaltenen Spektren (Abb. 3.9 (f)) stimmen für verschiedene Anregungswinkel in der Vor- und Nachkantenregion, für die kein Dichroismus erwartet wird, überein. Überdies liegen die Schnittpunkte zwischen je zwei Kurven aufeinander.

Durch die „Unsichtbarkeit“ des Substrats bei dickeren Adlagen liegt hier keine Variation im Vorkantensignal vor. Die Überlagerung der Messdaten mit der Transmission wirkt sich gleichermaßen auf alle Spektren aus, womit sie für Auswertungen, die auf dem Vergleich relativer Intensitäten in verschiedenen Spektren basieren, nicht berücksichtigt werden muss.

### 3.4.5 Theoretische Modellierung

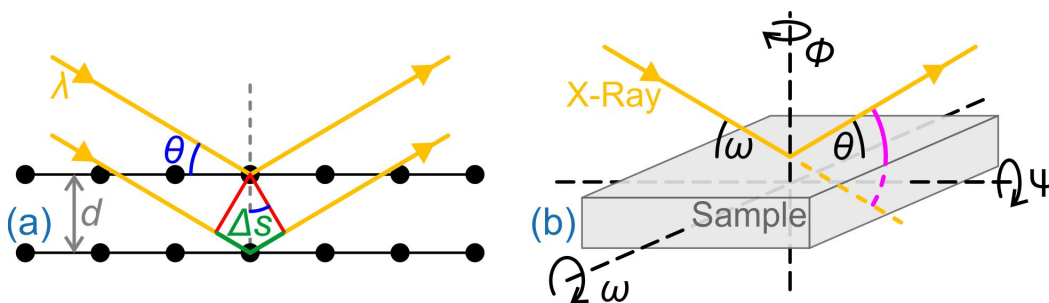
NEXAFS-Spektren bestehen aus einer Vielzahl von Peaks, die wiederum eine große Menge sich überlagernder Resonanzen repräsentieren. Insbesondere bei Energien oberhalb der Kante liegt eine hohe Dichte an Linien vor, die überdies stark verbreitert erscheinen, was eine eindeutige Zuordnung unmöglich macht. Um die einzelnen Bestandteile der Datensätze und darüber hinaus ihr Dichroismusverhalten nachvollziehen zu können, eignet sich der Vergleich mit theoretisch ermittelten Spektren. Dazu können auf Basis von Dichtefunktionaltheorie (DFT) die Molekülorbitale einzelner Moleküle quantenchemisch berechnet und mithilfe der Übergangspotentialmethode Übergänge, in denen kernnahe Elektronen involviert sind, modelliert werden. Dazu wird jedes nicht-symmetrieäquivalente Kohlenstoffatom  $C_i$  als Anregungszentrum separat betrachtet.

Der hierfür speziell von L. G. M. Pettersson (*Stockholm*) und K. Hermann (*Berlin*) entwickelte *StoBe*-Code liefert nach geometrischer Optimierung für jedes  $C_i$  die Energien des Grundzustands, des ionisierten Zustands sowie diverser angeregter Zustände [145]. Das Ionisationspotential als auch die Anregungsenergien werden über die Differenz zur Grundzustandsenergie definiert, womit systematische Abweichungen herausgerechnet werden. Neben den Energien erhält man die Oszillatorstärke der Übergänge, sowie deren Orientierung in Bezug auf das Koordinatensystem des betrachteten Moleküls. Die genaue Funktionsweise des *StoBe*-Codes soll hierin allerdings nicht weiter vertieft werden. Die in dieser betrachteten Rechnungen wurden von Dr. Michael Klues, FB Physik, U Marburg (später: Université Libre de Bruxelles), durchgeführt und Details können verschiedenen Facharbeiten entnommen werden [26, 141, 146–148].

Zur Modellierung eines NEXAFS-Spektrums werden die erhaltenen Resonanzen je über eine Gauß-Kurve bei entsprechender Energie repräsentiert, mit der Oszillatorstärke gewichtet und aufaddiert. Die Verbreiterung der Beiträge mit höherer Energie aufgrund der Reduktion der Lebenszeit wird durch eine linear zunehmende Gauß-Breite oberhalb des IP simuliert. In hier beschriebenen Daten wächst die Halbwertsbreite über einen Energiebereich von 10 eV von 0.5 auf 4.5 eV an. Das Intensitätsverhalten einer Resonanz mit variierender Anregungsrichtung kann über die Richtung der Übergänge im Molekül bestimmt werden, wobei eine feste Orientierung des Moleküls auf der Probe angenommen werden muss.

### 3.5 Röntgenbeugung (XRD)

Röntgenbeugung (XRD, von engl. *X-ray diffraction*) eignet sich zur Analyse der kristallinen Struktur von Festkörpern, so auch von molekularen Dünnschichten [149]. Mit ihr kann beispielsweise ermittelt werden, ob kristallines Wachstum in ausreichend großen Domänen vorliegt und ggf. die Wachstumsphase samt ihrer Güte definiert werden. Darüber wiederum lässt sich auf die molekulare Ordnung und Orientierung rückschließen. Anders als bei NEXAFS sind hierzu allerdings dickere und kristalline Filme erforderlich.



**Abb. 3.10:** Zeichnungen zur (a) Herleitung der Bragg-Bedingung und (b) Definition der Winkel in der XRD.

Die Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung liegt typischerweise im Bereich einiger Ångström und kann somit effektiv an atomaren Strukturen bzw. Netzebenen gebeugt werden. Bei schrägem Einfall auf ein Kristallgitter interferiert die an den

verschiedenen parallel liegenden Ebenen reflektierte Röntgenstrahlung, wobei der zurückgelegte Weg sich unterscheidet (vgl. Abb. 3.10 (a)). Verhalten sich Einfallswinkel  $\theta$  und Netzebenenabstand  $d$  so zueinander, dass dieser Gangunterschied  $\Delta s$  ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge  $\lambda$  beträgt, kommt es im reflektierten Strahl zu konstruktiver Interferenz. Diese Relation ist durch die Bragg-Bedingung wiedergegeben:

$$n \lambda = 2 d \sin \theta, \quad (3.7)$$

wobei  $n$  die Beugungsordnung kennzeichnet. Aus dem Reflexionsgesetz folgt, dass die maximale Intensität dabei unter einem Winkel von  $2\theta$  zum einfallenden Strahl detektiert wird.

Im Experiment definiert man relativ zur Probenebene den Einfallswinkel  $\omega$  und Ausfallswinkel  $\theta$  (Abb. 3.10 (b)). Man spricht von *Out-of-plane*-Geometrie, wenn die durch ein- und ausfallenden Strahl aufgespannte Ebene senkrecht auf der Probenebene steht ( $\Psi = 0^\circ$ ). Bei Anordnungen mit dazu verkippter Probe spricht man von *In-plane*-Geometrie. Erste dient zur Analyse der vertikalen Struktur einer Probe hinsichtlich ihrer Periodizität, während mit zweiter Netzebenen charakterisiert werden, die bis zu  $90^\circ$  relativ zur Probenoberfläche verkippt sind.

Man unterscheidet zwischen verschiedenen Messmodi, mit denen unterschiedliche Fragestellungen behandelt und den vorherrschenden Bedingungen Rechnung getragen werden kann. Sie sind in der Folge der Einfachheit halber über die maßgebliche Winkelvariation benannt.

**$\theta$ - $2\theta$ -Scan** In dieser Anordnung, die auch als Bragg-Brentano-Geometrie bezeichnet wird, wird der Einfallswinkel  $\omega$  variiert und der Detektor im doppelten Winkel dazu mit bewegt. Demzufolge spricht man von einem  $\omega$ - $2\theta$ - oder, da in diesem Fall  $\omega = \theta$ , vom  $\theta$ - $2\theta$ -Scan. Intensitätsmaxima im Diffraktogramm geben Netzebenenabstände innerhalb des Substrats und der Adlage wieder, sofern diese parallel zur Substratoberfläche verlaufen. Sie können im Abgleich mit Referenzdaten Ebenen innerhalb der Kristallstruktur zugeordnet werden. Die Breite der Maxima enthält Informationen zur Dimension der kohärenten Bereiche in der Probe und damit zur Qualität der Kristallite hinsichtlich ihrer Ordnung. Üblicherweise erscheinen organische Adlagen breiter als ihr definiert kristallines Substrat. Dies hat zur Folge, dass die Substratsignale in ihrer Intensität sensibler auf leichte Dejustage der Anordnung, also Verlassen der Idealgeometrie zur Erfüllung der Bragg-Bedingung, reagieren. Somit kann man über kleine Variation des Einfallswinkels  $\Delta\omega$  (*de-rocking*) die oftmals geringe Intensität des Dünnsfilms relativ zum Substratsignal anheben.

**$\omega$ -Scan** Mithilfe von  $\omega$ -Scans oder *Rocking Curves* kann der Grad der Verkipfung der Kristallite gegenüber der Substratebene analysiert werden. Hierzu wird in *Out-of-plane*-Geometrie bei fester Detektorstellung der Einfallswinkel  $\omega$  leicht variiert. Die Breite des so abgebildeten Peaks reflektiert die Mosaizität der Probe, was einen Indikator für die Probenqualität darstellt.

**$\phi$ -Scan** Die azimutale Orientierung und Mosaizität von Kristalliten auf der Oberfläche kann mittels Drehung der Probe um ihre Oberflächennormale ermittelt werden (Winkel  $\phi$ ). Dazu werden  $\omega$  und  $\Psi$  so eingestellt, dass die Bragg-Bedingung für eine zur Probenoberfläche nicht-parallele Netzebene erfüllt ist – beispielsweise eine, die eine Seitenfläche des Kristalls definiert. Bei isotroper azimutaler Verteilung der Kristallite auf der Probe bleibt das Signal während des  $\phi$ -Scans konstant. Liegen allerdings lateral Vorzugsrichtungen vor, wie es bei epitaktischem Wachstum auf kristallinen Substraten der Fall ist, treten nur für definierte Werte von  $\phi$  Reflexe auf. Deren Breite wiederum gibt Auskunft über den Grad der Mosaizität und damit die Qualität der Probe.

**(E)** Die in dieser Arbeit diskutierten Messergebnisse zu PEN-Dünnschichten basieren auf Messungen, die von Dr. Tobias Breuer, FB Physik, U Marburg, mit einem Bruker AXS Discover D8 Diffraktometer durchgeführt wurden, in dem monochromatisierte Cu K $\alpha$ -Strahlung verwendet wird ( $\lambda \approx 1.54 \text{ \AA}$ ). Mittels zugehöriger Software wird den akquirierten Daten ein charakteristisches Untergrundsignal abgezogen.

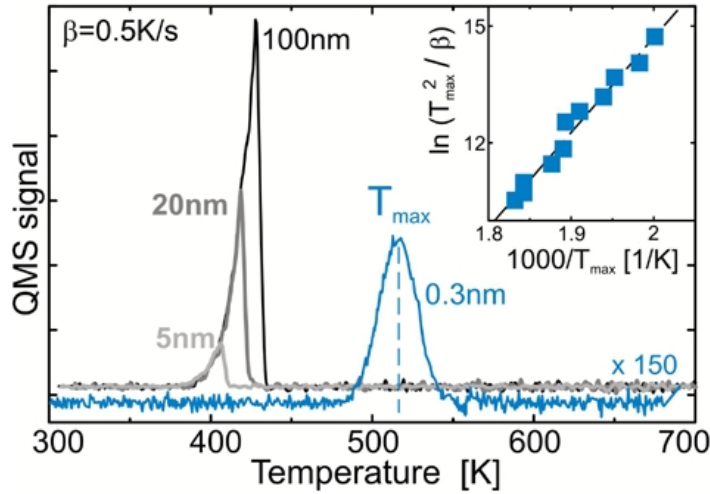
## 3.6 Thermische Desorptionsspektroskopie (TDS)

Mithilfe von thermischer Desorptionsspektroskopie (TDS), auch bekannt als temperaturprogrammierte Desorption (TPD), kann über die thermische Stabilität die Adsorptionsenergie von Molekülen auf Oberflächen analysiert werden. Dazu wird die Oberfläche mit einer konstanten Heizrate erwärmt, sodass das organische Material desorbiert, und zeitgleich der Partialdruck des ionisierten Moleküls oder eines Fragments mittels Massenspektrometrie gemessen. Dieser ist im UHV näherungsweise proportional zur Desorptionsrate. Über das temperaturabhängige Desorptionsverhalten spezifischer Fragmente kann auf verschiedene Desorptionskanäle rückgeschlossen werden, beispielsweise zwischen intakter und partieller Desorption von Molekülen unterschieden werden, die chemisch an eine Oberfläche gebunden sind. Dies ermöglicht, die Stärke einer chemischen Ankopplung abzuschätzen, ggf. mit Unterscheidung spezieller Adsorptionsplätze.

Aus der ermittelten Desorptionstemperatur  $T$  lässt sich bei bekannter Heizrate die Desorptionsenergie  $E_{\text{des}}$  ermitteln. Beide sind über die Polanyi-Wigner-Gleichung miteinander verknüpft, wobei eine Desorptionsrate  $r$  als Änderung der Bedeckung  $\theta$  (Moleküle pro  $\text{cm}^2$ ) über die Zeit  $t$  definiert ist [150, 151]:

$$r = -\frac{d\theta}{dt} = \nu_0 \theta^n \exp \left\{ -\frac{E_{\text{des}}}{RT} \right\}. \quad (3.8)$$

$R$  bezeichnet hier die Universelle Gaskonstante,  $n$  die Desorptionsordnung und  $\nu_0$  den prä-exponentiellen Faktor. Letzter ist mit den kinetischen Freiheitsgraden korreliert und kann empirisch über Messungen mit verschiedenen Heizraten ermittelt werden (siehe Inset in Abb. 3.11) [152]. Typischerweise wird er als  $\nu_0 = 10^{13} \text{ s}^{-1}$  angenommen, was allerdings nur für kleine Moleküle wie CO gültig ist, während  $\nu_0$  für größere Molekülen einige Größenordnungen darüber liegt [152–155].



**Abb. 3.11:** TD-Spektren für Monolage (blau) und Multilagen (grau und schwarz) von Pentacen auf Au(111), aufgezeichnet für die Masse des Molekülions ( $m/Z = 278$  amu) bei einer Heizrate von  $\beta = 0.5$  K/s. Inset: Arrhenius-Graph zur Bestimmung von  $\nu_0$  über Messungen mit verschiedener Heizrate. Aus [152].

Typischerweise liegt bei Multilagen eine Desorptionskinetik nullter Ordnung ( $n = 0$ ) vor, d. h. eine bedeckungsunabhängige Rate, während die Desorption von Monolagen einer Kinetik erster Ordnung zuzuordnen ist [152]. Wie in Abb. 3.11 an beispielhaften Daten zu sehen, erscheint das Signal in erstem Fall als Anstieg mit plötzlicher Abrisskante, wobei die Anstiegsflanke für die Auswertung charakteristisch ist. In zweitem Fall liegt ein symmetrischer Peak vor, für den die Temperatur der maximalen Desorptionsrate  $T_{\max}$  bei konstanter Heizrate  $\beta = dT/dt$  maßgeblich ist. Sie ist folgendermaßen mit der Desorptionsenergie verknüpft [156]:

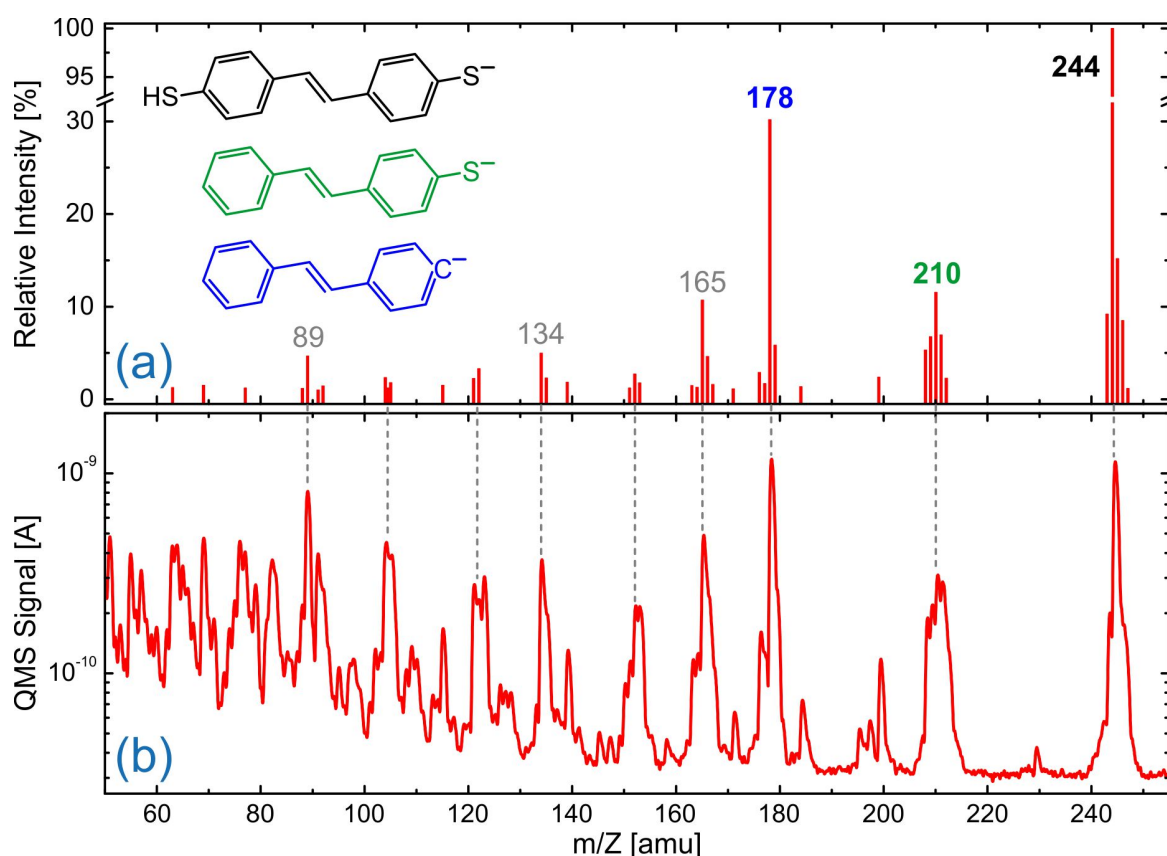
$$\frac{E_{\text{des}}}{R T_{\max}^2} = \frac{\nu_0}{\beta} \exp \left\{ -\frac{E_{\text{des}}}{R T_{\max}} \right\}. \quad (3.9)$$

Dieser Zusammenhang ist für kleine  $\nu_0$  und große  $\beta$  näherungsweise wiedergegeben mit

$$E_{\text{des}} = R T_{\max} \left[ \ln \left( \frac{\nu_0 T_{\max}}{\beta} \right) - 3.64 \right]. \quad (3.10)$$

Experimentell wird die TDS in einer (U)HV-Kammer realisiert, in der die Proben-temperatur kontrolliert geregelt werden kann. Sie wird idealerweise direkt auf der Probenoberfläche gemessen, da sich bei steter Heizrate ein Temperaturgradient zwischen Probe und Halterung nicht vermeiden lässt, insbesondere bei Proben hoher Wärmekapazität und geringer thermischer Leitfähigkeit. Ein Massenspektrometer mit trichterförmigem Aufsatz (Feulnerkappe) wird mit der Öffnung direkt vor der Probenoberfläche platziert und somit das Messvolumen erheblich reduziert. Auf diese Weise minimiert man den Einfluss von Spezies, die von entfernten sich langsam erwärmenden Bauteilen innerhalb der Kammer desorbieren. Es ist ratsam, den Messaufbau überdies vorbereitend zur Messung auszuheizen. Für die Messungen selbst wurde üblicherweise eine moderate Heizrate von  $\beta = 0.5$  K/s gewählt, die computergesteuert angefahren wurde.

Die desorbierenden Moleküle gelangen durch eine Ionisationskammer in das Massenspektrometer, in dem sie über Elektronenbeschuss (*electron impact*, EI) ionisiert und ggf. fragmentiert werden. Die ionisierten Bruchstücke können anschließend massenselektiv gezählt werden. Da das verwendete Quadrupolmassenspektrometer (QMS, hier PrismaPlus™ QMG 220 von Pfeiffer Vacuum GmbH, Messbereich bis  $m/Z = 300$  amu) simultan nur Fragmente eines Masse-Ladungs-Verhältnisses ( $m/Z$ ) registrieren kann, werden während der Messung nicht wiederholt breitbandige Massenspektren aufgezeichnet. Stattdessen detektiert man in kurzen Zeitabständen Ionen mit definiertem  $m/Z$ , die zuvor aus einem Massenspektrum des Zielmoleküls ausgewählt und bestimmten Fragmenten zugeordnet wurden.



**Abb. 3.12:** EI-Massenspektrum von StDT bei Verdampfen des Materials (a) aus einer Kapillare und (b) von einer SiO<sub>2</sub>-Oberfläche, gemessen in verschiedenen Setups.

**(E)** Das Massenspektrum des in dieser Arbeit charakterisierten StDT ( $m \approx 244.4$  amu) ist in Abb. 3.12 abgebildet. Zum einen wurde es durch Verdampfung des StDT-Pulver aus einer Kapillare gewonnen ((a), durchgeführt im Gerätezentrum für Massenspektrometrie und Elementanalytik am FB Chemie, U Marburg; nur Werte mit einer Intensität  $>1\%$  des Maximums dargestellt), zum anderen über eine Messung im TDS-Setup (b), wobei ein mit Pulver eingeriebenes Stück nativ oxidierten Siliziumwafers langsam vor dem QMS geheizt wurde. Man erkennt bei beiden Messungen im Wesentlichen Übereinstimmung in den charakteristischen Masse-Ladungs-Verhältnissen, obgleich sie sich in ihrer Intensitätsverteilung unterscheiden und im zweiten Fall ein stärker ausgeprägtes Hintergrundsignal erkennbar ist. Unterschiede in der Peakposition können durch nicht-übereinstimmende Kalibrierung der verwendeten Spektrometer herrühren,



die Scharung kleinerer Peaks um die Maxima ist durch als unterschiedliche Isotope vorliegende Atome bedingt (isotopische Isomere). Für StDT-Studien wurden zur Detektion die zwei Hauptlinien gewählt, konkret mit Masse-Ladungs-Verhältnissen, die das volle Molekülion (244 amu) sowie das Ion des Fragments, das nach Abtrennung beider Thiolgruppen entsteht, repräsentieren (178 amu).

Für Messungen von Tetraoctylammoniumbromid (TOAB) und Dodekanthiol (DDT) als Liganden an Goldnanopartikeln werden die charakteristischen Fragmente mit  $m/Z = 254$  amu und 201 amu detektiert. Zur Messung wurden Tropfen der Dispersion auf eine SiO<sub>2</sub>-Oberfläche deponiert und nach Verdampfen des Lösemittels in die Vakuumkammer eingebracht. Die Synthese der Partikel inklusive des Ligandenaustauschs oblagen der AG Biophotonik, U Marburg.

### 3.7 Kontaktwinkelmessung

Eine phänotypische Eigenschaft einer Festkörperoberfläche beschreibt ihre Benetzbarkeit. Sie ist kritisch abhängig von der Rauheit und chemischen Terminierung, die sich beispielsweise durch die Bedeckung mit einer SAM variieren lässt, und wird mithilfe des sogenannten Kontaktwinkels  $\Theta$  beschrieben (vgl. Abb. 3.13) [157, 158]. Darunter versteht man den Winkel, den ein Flüssigkeitstropfen an der Grenzfläche zu einer festen Oberfläche ausbildet. Er ist direkt verknüpft mit den Grenzflächenenergien  $\gamma_{ij}$  der beteiligten Medien, die an der Kontaktlinie (Umfang der Kontaktfläche) mit ihrer horizontalen Komponente ( $y$ ) ein Kräftegleichgewicht bewirken:

$$\sum F = -\gamma_{SG} \cdot dy + \gamma_{SL} \cdot dy + \gamma_{LG} \cos \Theta \cdot dy = 0 \quad (3.11)$$

mit den Grenzflächenenergien

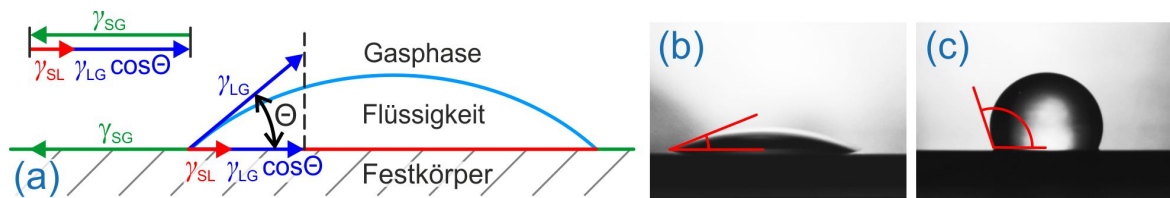
- $\gamma_{SG}$ : zwischen Festkörper und umgebendem Gas
- $\gamma_{SL}$ : zwischen Festkörper und Flüssigkeit
- $\gamma_{LG}$ : zwischen Flüssigkeit und Gas (entspricht Oberflächenspannung  $\sigma_L$ ).

Daraus ergibt sich als physikalische Beschreibung des Kontaktwinkels  $\Theta$  die Young'sche Gleichung:

$$\cos \Theta = \frac{\gamma_{SG} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LG}}. \quad (3.12)$$

Bei einem Wert von unter 45° wie im in Abb. 3.13 (b) präsentierten Fall spricht man von Benetzung, mit dem Extremfall vollständiger Benetzung, bei der die Flüssigkeit als ausgebreiteter Film vorliegt und der Kontaktwinkel verschwindet. Im Fenster von 45° bis 90° liegt partielle Benetzung vor, darüber, also im Fall von  $\gamma_{SL} > \gamma_{SG}$ , Nichtbenetzung (c). Man unterscheidet weiter zwischen fort- und rückschreitendem (engl. *advancing* und *receding*) Kontaktwinkel ( $\Theta_{adv}$  und  $\Theta_{rec}$ ), gemessen bei Volumenzu- und -abnahme. Üblicherweise liegt eine Hysterese vor, sodass sie obere und untere Grenze des Winkels formen. Der statische Kontaktwinkel, der bei konstantem Tropfenvolumen gemessen wird, typischerweise im Bereich weniger Mikroliter, liefert einen dazwischen





**Abb. 3.13:** (a) Skizze zur physikalischen Beschreibung des Kontaktwinkels  $\Theta$  über die Oberflächenenergien  $\gamma_{ij}$ , nach [158], dazu Aufnahmen von Wassertropfen auf Goldoberflächen, die mit (b)  $-OH$ - und (c)  $-CH_3$ -terminierter SAM modifiziert sind.

anzusiedelnden Wert. Liegt entlang einer Festkörperoberfläche ein Gradient in der Benetzbarkeit vor, kann damit eine Bewegung des Tropfens hervorgerufen werden, beispielsweise ein Hinaufwandern auf geneigter Oberfläche [158].

**(E)** Im Rahmen dieser Studie wurden ausschließlich statische Kontaktwinkel von Wassertropfen (destilliert, entionisiert (*Milli-Q*-Wasser)) mit einem Volumen von  $2\ \mu\text{l}$  ausgewertet, gemessen an photographischen Aufnahmen vom Profil des Tropfens.

## 3.8 Weitere Methoden

Neben den erläuterten Charakterisierungsmethoden fanden in Einzelfällen weitere Techniken Anwendung, die kurz genannt, aber nicht weiter eingeführt werden sollen.

**Optische Mikroskopie** Um zügig ein erstes Bild der Oberfläche einer Probe zu erhalten, bedient man sich der optischen Mikroskopie. Hiermit können über großen Probenbereich die Homogenität einer Probe analysiert, sowie Defekte und Verunreinigungen ausgemacht werden. Durch die Verwendung polarisierten Lichts kann man zudem Domänen mancher organischer Kristalle unterscheiden.

**Elektrochemische Messungen** In elektrochemischen amperometrischen Messungen dient ein Strom als Messgröße, der in einer Flüssigkeit zwischen zwei Elektroden fließt. Bei photoelektrochemischen Biosensoren werden durch Lichteinstrahlung Ladungsträger freigesetzt, die einen erhöhten Stromfluss, den sogenannten Photostrom, hervorrufen. Details zu Aufbau und Messung sind anderweitig zu finden [14, 15] und die Studien erfolgten in Kooperation mit AG Biophotonik, FB Physik, U Marburg (später: Institut für Nanostruktur- und Festkörperphysik, Universität Hamburg). Als Lichtquelle diente eine Weißlichtquelle oder ein grün emittierender Laser ( $\lambda = 532\ \text{nm}$ ).

**QCM/SQM** In Quarzkristall-Mikrowaagen (QCM, von engl. *quartz crystal microbalance*, oder auch SQM, von Schwingquarzmessstechnik) wird die Reduktion der Resonanzfrequenz eines piezoelektrischen Quarzkristalls bei Adsorption von Material ausgenutzt. Die Frequenzveränderung ist bei Adsorption einer starren Schicht über die Sauerbrey-Gleichung linear mit deren Masse verknüpft. So lässt sich bei bekannter Dichte auf die Schichtdicke rückschließen. Viskoelastisches Material indes folgt der Oszillation nicht vollständig und bewirkt daher eine Dämpfung, die mit der Flexibilität des angehängten Systems steigt. Sie kann mithilfe zeitabhängiger Frequenzmessung ermittelt werden (QCM-D) und erlaubt Rückschlüsse

auf die Adsorption oder Adhäsion von beispielsweise Nanopartikeln, Proteinen, Vesikeln oder Zellen [159].

**LEED** Die Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED, von engl. *low energy electron diffraction*) stellt eine überaus reichhaltige Methode zur Analyse von Oberflächen dar. Hierin wird sie lediglich dazu genutzt, Informationen über die kristallographische Qualität einer Oberfläche zu gewinnen und damit verbunden über deren Sauberkeit.

**SEM und EDX-Spektroskopie** Rasterelektronenmikroskopie (*scanning electron microscopy*, SEM) dient der mikroskopischen Untersuchung der Oberflächentopographie. Statt eines Lichtstrahls wird hier eine Elektronenstrahl mit Energie zwischen 1 und 10 keV auf die Probe fokussiert und diese damit abgerastert. In den dabei angeregten Prozessen werden u. a. Sekundär- und Auger-Elektronen freigesetzt, die detektiert und zur Bildgebung mit hoher Tiefenschärfe herangezogen werden können. Überdies entsteht Röntgenstrahlung, die energieaufgelöst detektiert Auskunft über die elementare Zusammensetzung der Probe liefert (*energy dispersive X-ray spectroscopy*, EDX). Die diskutierten SEM- und EDX-Messungen wurden zusammen mit Michael Hellwig, FB Physik, U Marburg, mit einem REM JEOL JSM-7500F durchgeführt.

**NMR-Spektroskopie** Auf Basis der Messung der resonanten Wechselwirkung zwischen dem magnetischen Moment von Atomkernen mit einem hochfrequenten magnetischem Wechselfeld kann mithilfe der Kernspinresonanzspektroskopie (NMR-Spektroskopie von engl. *nuclear magnetic resonance*) die elektronische Umgebung einzelner Atome untersucht werden. Diese ist stark durch die Wechselwirkung mit Nachbaratomen bestimmt und enthält somit Information über die Struktur von Molekülen.  $^1\text{H}$  NMR-Messungen wurden von Eike Dornsiepen, FB Chemie, U Marburg, vorbereitet und durchgeführt.

Spektroskopische Daten wurden vor ihrer Darstellung meist zur Reduktion des Rausch-niveaus geglättet. Hierfür kam ein Solvitzky-Golay-Filter zweiter Ordnung zum Einsatz.

# Auf dem Weg zum lateral strukturierten photoelektrochemischen Multianalysensor

Dieses Kapitel widmet sich der näheren Untersuchung von Subsystemen, die sich aus dem Design von photoelektrochemischen Biosensoren ergeben. Um deren Stabilität in der Messanwendung zu gewährleisten, ist eine definierte Kopplung der verschiedenen Schichten vonnöten. So wird hier schwerpunktmäßig die selbstassemblierende Monolage aus Stilbendithiol ins Visier genommen, die als Verbrückungsschicht zwischen Goldelektrode und Quantenpunkten dient. Sie schützt die Elektrode, regelt den Abstand und als Verbindung zwischen beiden Kompartimenten formt sie eine definierte Tunnelbarriere. So beeinflusst sie wesentlich die Transduktion durch Licht generierter Ladungsträger, ehe diese die Möglichkeit haben zu rekombinieren, und damit Amplitude und Stabilität des Photostroms. Entsprechend ist ihre Dicke, Zusammensetzung und Qualität von hoher Wichtigkeit. Die Implementierung eines aromatischen Rückgrats in die SAM erhöht die Leitfähigkeit. Allerdings handelt man sich im Gegenzug erhöhte Empfindlichkeit gegenüber (Photo-)Oxidation ein, dazu kann die Senkung der HOMO-LUMO-Lücke zu Ladungsträgergeneration in dieser Lage führen, die sich mit der Photoanregung innerhalb der Quantenpunkte überlagert [14, 24, 83].

Die Qualität einer SAM lässt sich über Ordnung und Dichte der Moleküle innerhalb des Films, Defekthäufigkeit und zeitliche Stabilität gegenüber äußeren Bedingungen definieren. Es ist zu verhindern, dass beide Thiolgruppen an das Substrat binden und die Moleküle sich liegend anordnen, was die Möglichkeit der QD-Ankopplung nimmt sowie die effektive Filmdicke erheblich reduziert [83, 95, 96]. Überdies gilt es, mögliche Disulfidformierung festzustellen, durch die mitunter mehrere Lagen übereinander stehen [83], und Wege zu finden, diese zu vermeiden. Speziell StDT-SAMs sind in der Wissenschaft bisher nur wenig repräsentiert und charakterisiert. Um diese Lücke zu schließen und Präparationsmethoden zu entwickeln, mit denen reproduzierbar Filme hoher Qualität hergestellt werden können, werden im Rahmen dieser Arbeit molekulare Ordnung, Ankopplung sowie chemische und thermische Stabilität von StDT-SAMs, die auf verschiedene Weisen präpariert sind, mit Methoden der Mikroskopie (STM) und Spektroskopie (XPS, NEXAFS und TDS) charakterisiert. Die Kernresultate dieser Teilstudie sind bereits ausführlich in Referenzen [160] und [109] diskutiert und werden hier lediglich zusammenfassend dargestellt. Ergänzend wird auf Details eingegangen und weiterführendes Datenmaterial präsentiert und diskutiert, das die Komplexität des scheinbar schlichten Themas weiter hervorhebt.

Damit verwandt erfolgt die Analyse von Molekülen, die sich als Liganden um Nanokristalle formieren, die die nächste Lage im Sensordesign darstellen. Modellhaft wird mittels

TDS die chemische Stabilität von Alkanthiolen untersucht, die über Ligandenaustausch auf die Oberfläche aufgebracht wurden. Dies gibt Aufschluss über die Ankopplung von QDs auf Dithiol-modifizierte Goldoberflächen.

Neben eingängiger Analyse der Stabilität und Integrität der aufeinandergestapelten Schichten im photoelektrochemischen Sensor werden zudem Beispiele für ebendiesen entworfen und untersucht. Hauptaugenmerk liegt dabei auf der Kombination verschiedener Detektoren auf einer Elektrode. Deren laterale Anordnung wird konzeptionell adressiert, wobei zunächst ein mögliches Übersprechen des Signals beider Typen auszuschließen ist. Zur Miniaturisierung der Sensorstruktur bietet sich Mikrokontaktdruck als vielversprechendes Verfahren an. Hiermit kann prinzipiell an jeder der Schichten, d. h. SAM, QDs und Enzyme, angesetzt werden. Gezieltes lokales Deponieren von Material, kombiniert mit möglichst stabiler Kopplung, sowie eine zuverlässige Prozessierung erfordern jedoch ein grundlegendes Verständnis über die Adsorption der verschiedenen Schichten.

## 4.1 Struktur und thermische Stabilität von StDT-SAMs auf Au(111)

Bereits in einer vorangegangenen Studie wurde mithilfe von XPS und NEXAFS gezeigt, dass StDT, präpariert aus einer stark verdünnten Toluol- oder Dichlormethanolösung, auf Gold eine geordnete SAM ausbilden kann [14]. Dabei wurde durch Erhöhung der Immersionstemperatur auf 350 K die Dynamik der chemischen Adsorption zielführend beeinflusst. XPS-Ergebnisse zeigten, dass wie beabsichtigt ein Teil der Thiolgruppen an das Goldsubstrat bindet (Thiolat), während andere chemisch unverändert die modifizierte Oberfläche terminieren. Ein kleiner Anteil der Thiole liegt indes oxidiert vor. Abgesehen davon ist die Natur von StDT-SAMs trotz verschiedener Anwendungen allerdings noch unzureichend erforscht [15, 73, 161, 162].

### 4.1.1 Mikrostruktur der Monolage

Für StDT-Filme, die auf Basis einer toluolischen Lösung bei erhöhter Temperatur (ET) präpariert wurden (Präparationsmethode **A** in Abschnitt 2.3.4), zeigen STM-Daten Domänen von geordneten SAMs, die sich über Regionen von 30 bis 40 nm Länge erstrecken und eine Streifenstruktur mit einer Periodizität von etwa 11 Å aufweisen [109]. Auf kleiner Skala sind nahezu rechteckige Einheitszellen zu erkennen, in denen sich ein Molekül befindet, gelegentlich womöglich zwei. Die Daten deuten darauf hin, dass die aromatischen Rückgrate des StDT sich innerhalb der SAM stapeln, was eine hohe Stabilität zur Folge hätte. Es ist allerdings anzumerken, dass keine langreichweitige Ordnung zu erkennen ist, was vermutlich auf das starre und voll-konjugierte Rückgrat zurückzuführen ist.

### 4.1.2 Chemische Ankopplung

Um die Ankopplung des Dithiols an die Goldoberfläche zu analysieren, werden hoch aufgelöste XPS-Messungen im Bereich des S2p-Dubletts durchgeführt. Da die Schwefelatome hier in mehreren Bindungssituationen vorliegen, die eine Verschiebung der Bindungsenergie (BE) zur Folge haben (*chemical shift*), ist das erhaltene Photoelektronensignal in mehrere Komponenten zu zerlegen. Dies wurde in dieser Studie nach Abzug eines linear genäherten Untergrunds durchgeführt<sup>1</sup>. Jede Schwefelspezies wird dabei aufgrund der Spin-Bahn-Kopplung durch ein Dublett aus Gauß-Kurven<sup>2</sup> mit einer Aufspaltung von 1.18 eV zwischen S2p<sub>3/2</sub> und S2p<sub>1/2</sub> und einem Intensitätsverhältnis von 2:1 repräsentiert [125]. Jedes Dublett kann anhand der Bindungsenergie, hier durch den S2p<sub>3/2</sub>-Beitrags definiert, Schwefel in einer bestimmten chemischen Umgebung zugeordnet werden (siehe Tab. 4.1). Während Schwefel innerhalb einer Thiolgruppe, mit der das Molekül ursprünglich ausgestattet ist, durch eine BE von etwa 163.5 eV widergespiegelt wird (wie auch in (Di-)Organo(di-)sulfide (R–S(–S)–R')), liegt die eines Thiolats, in dem der Schwefel an das Gold gebunden ist, um etwa 1.2 eV niedriger. Dies ist auf die nominell negative Ladung des Schwefelatoms nach der S–H-Dissoziation und der Nähe zum Metall zurückzuführen, die eine bessere Abschirmung des bei der Photoemission entstandenen Lochs durch die Substratelektronen mit sich bringt [164, 165]. Bei weiter niedrigerer BE ist atomar angebundener Schwefel (Sulfid) vertreten (vgl. nachfolgenden Abschnitt), auf der anderen Seite sind bei Energien oberhalb 165.5 eV oxidierte Schwefelgruppen<sup>3</sup> (hier als „SOx“ abgekürzt) anzusiedeln.

Die tabellarische Auflistung zeigt, dass die Analyse des XPS-Signals der S2p-Bindungselektronen zwar machtvoll ist, doch ob der teilweise sehr kleinen chemischen Verschiebungen, die experimentell anspruchsvoll bis nicht messbar sind, Signale nicht eindeutig bestimmten Bindungszuständen von Schwefel zugeordnet werden können. So lassen sich beispielsweise Thiol und (Di-)Organo(di-)sulfid kaum voneinander unterscheiden, wobei Zweites oft als Produkt übermäßiger Bestrahlung entsteht (Strahlenschaden), nachdem sich Schwefel in die Kohlenstoffmatrix einbettet [132, 133, 172, 173]. Raum zur Diskussion liefert überdies die betrachtete Komponente niedrigster BE, wie in nachfolgendem Abschnitt erläutert. Dies betont die Notwendigkeit des Einsatzes weiterer Methoden, um ein vollständiges Bild über das untersuchte System erhalten zu können.

#### Die 161 eV-Linie in der XPS

Es herrscht Uneinigkeit in der Literatur bezüglich der Interpretation eines S2p-Dubletts mit der 2p<sub>3/2</sub>-Bindungsenergie von rund 161 eV. Es wurde in der Vergangenheit bei Messungen an aliphatischen und aromatischen Thiol-SAMs mit niedriger Bedeckung

<sup>1</sup>Zur vollständigen Beschreibung, u. a. mit Berücksichtigung der Ionisationskante, wird häufig ein Shirley- oder Tougaard-Untergrund verwendet [163]. Seine Wahl hinsichtlich Position und Gestalt beeinflusst das Ergebnis mitunter erheblich und reduziert schnell die Nachvollziehbarkeit der Auswertung, spätestens im Fall mehrerer überlagerter Dubletts.

<sup>2</sup>Korrekterweise sind XPS-Peaks als eine Mischung aus Gauß- und Lorentz-Kurve darzustellen, z. B. gefaltet in einem (Pseudo-)Voigt-Profil. Überdies ist eine leichte Asymmetrie vorhanden [163].

<sup>3</sup>Dazu zählen Sulfenat (R–SO<sup>–</sup>), Sulfinat (R–SO<sub>2</sub><sup>–</sup>), Sulfonat (R–SO<sub>3</sub><sup>–</sup>) und Sulfat (R–SO<sub>4</sub><sup>–</sup>) [166]

**Tab. 4.1:** Zuordnung der S2p<sub>3/2</sub>-Bindungsenergien, referenziert auf Au4f<sub>7/2</sub> mit einer BE von 84.0 eV.

chemische Einheit	2p <sub>3/2</sub> -BE (eV)	Referenzen
atomarer Schwefel / Sulfid (S–Au)	161.0 ± 0.3	[14, 95, 100, 102, 132, 164, 166–169]
„anderes“ Thiolat	161.0 ± 0.3	[95, 96, 99, 165, 167, 170–173]
Thiolat (R–S–Au)	162.0 ± 0.3	[14, 90, 91, 95–98, 100, 102, 103, 132, 133, 164–176]
Thiol (R–SH)	163.1 ± 0.1	[96, 98, 99, 168, 170, 175]
	163.5 ± 0.2	[14, 95, 97, 100, 102, 103, 132, 133, 167, 170, 174, 176]
Diorganosulfid (R–S–R')	163.3 ± 0.1	[95, 133, 164–166, 169, 172]
Diorganodisulfid (R–S–S–R')	163.1 ± 0.1	[98, 99, 168, 173]
	163.5	[96, 102, 132, 133, 174]
	163.8 ± 0.2	[83, 102, 170]
oxid. Schwefel (SO <sub>x</sub> )	165.5 – 171	[14, 95, 97, 102, 125, 165–168, 175, 176]

und damit verbunden höherer Unordnung gemessen (z. B. durch kurze Immersionsdauer, nach Heizen oder aufgrund sterischer Hinderung) [99, 164, 168, 170–172], wobei es bei höherer Bedeckung wieder verschwindet [83, 96, 167]. Eine Tiefenprofilierung an BDMT-SAMs über Variation des Emissionswinkels der Elektronen ergab, dass der Ursprung des 161 eV-Beitrags wie der des Thiols an der Film-Substrat-Grenzfläche lokalisiert ist [170].

Nun stellt sich die Frage, welcher chemischen Spezies die diskutierte Signatur zuzuordnen ist. Zum einen wird sie an Gold gebundenem atomarem Schwefel (Sulfid) zugeschrieben, der dort aus der Gasphase oder Lösung (gezielt) adsorbiert ist [177, 178] oder beispielsweise nach Abriss eines Moleküls an der S–C-Bindung zurückbleibt [132, 153, 164, 167]. Das transiente Verhalten (Verschwinden bei höherer Bedeckung) spricht allerdings gegen atomaren, kovalent an das Gold gebundenen Schwefel, zudem ist von keiner spontanen S–C-Dissoziation auszugehen wie sie auf beispielsweise Cu- und Pd-Oberflächen zu beobachten ist [83, 96, 170]. Stattdessen könnten sich Verunreinigungen im verwendeten Ausgangsmaterial für das Beobachten einer (scheinbaren) Sulfidspezies verantwortlich zeigen [167]. Zum anderen wird der 161 eV-Beitrag einem zweiten Thiolat zugeordnet, das sich in seiner Bindungschemie oder -geometrie von dem Thiolat, das sich bei um etwa 1 eV höherer BE niederschlägt, unterscheidet. Eine Abnahme der Bindungsenergie ist aufgrund der höheren Elektronegativität von Schwefel verglichen mit der von Gold mit einer stärkeren Wechselwirkung beider Spezies gleichzusetzen. Diese kann verschiedene Ursachen haben [167], z. B. durch einen Unterschied in der Hybridisierung zustande kommen, da eine *sp*<sup>3</sup>-Hybridisierung, wie sie bei einer vollständig bedeckenden SAM auf Au präferiert wird, eine um 1 eV nach oben verschobene BE gegenüber *sp*-hybridisiertem Schwefel, wie er beispielsweise bei SH-Adsorption auf Au vorliegt, bewirkt [179]. Ebenso kann eine andere Bindungsstelle, z. B. zwischen (*hollow*



*site*) oder auf Au-Atomen (*atop*), den Unterschied hervorrufen, wie es DFT-Rechnungen implizieren [170]. Allerdings wurden bei bekannterweise *sp*-hybridisierten Molekülen, die an gemischte Bindungsstellen binden, keine Elektronen mit einer BE von rund 161 eV detektiert [168]. Weiter ist der Einfluss von Defekten oder Stufenkanten im Substrat denkbar [173], die 161 eV-Komponente kann jedoch auch bei atomar glatten Substraten beobachtet werden [167]. Ebenso scheint ein Unterschied in der Phase der SAM, *striped phase* oder aufrecht geordnet, keine Begründung zu liefern, da in XPS S1s-Spektren kein BE-Unterschied zwischen den Phasen auszumachen ist [167].

Schlussendlich kann die beobachtete 161 eV-Linie einem als Sulfid an Gold gebundenen Schwefel oder aber einem metastabilen alternativen Adsorptionsplatz [170] bzw. einer „kinetischen Falle auf dem Weg zum thermodynamischen Gleichgewicht“ zugeordnet werden [171].

## Analyse des Thiolat-Thiol-Verhältnisses

In einem Film mit aufrecht stehenden Dithiolmolekülen ist das Signal des unten liegenden Thiolats gegenüber dem des Thiols an der Oberfläche der Lage durch die Dicke des Films geschwächt. Da der Streuquerschnitt sowie die Anregungswahrscheinlichkeit der Schwefelatome für Röntgenstrahlung als gleich angenommen werden kann, gibt das Verhältnis der Intensitäten (Thiolat-zu-Thiol-Verhältnis (*ratio*), TTR) die Dicke des Films wieder. Nach Gl. (3.3) gilt bei Gleichsetzung von  $I_0$  mit der Thiolintensität  $I_{\text{Thiol}}$ :

$$\text{TTR} := \frac{I_{\text{Thiolat}}}{I_{\text{Thiol}}} = \exp\left(-\frac{d}{\lambda \sin \varphi}\right). \quad (4.1)$$

Da im Fall vorliegender Studie Spektren in der Regel bei einem Einstrahlwinkel von  $\theta = 45^\circ$  aufgezeichnet wurden, beträgt der Emissionswinkel  $\varphi = 90^\circ$ . Damit entspricht die effektive Dicke  $d_{\text{eff}}$  der Filmdicke  $d$  (vgl. Abb. 3.4 (a) und 3.5 (b)). Bei einer Anregungsenergie von  $h\nu = 350 \text{ eV}$  beträgt die kinetische Energie der S2p-Photoelektronen etwa 185 eV. Es ergibt sich dafür für StDT eine EAL von  $\lambda \approx 7 \text{ \AA}$  [131]. Für Monolagen ist eine darüber berechnete Filmdicke kleiner der molekularen Länge von 13.1 Å (S-zu-S-Abstand [180]) zu erwarten, was einen Film mit zur Oberflächennormalen geneigten Moleküllangachsen entspricht.

Aus dem TTR sowie dem Anteil von oxidierten Schwefelspezies konnte gezeigt werden, dass die Art der Präparation entscheidenden Einfluss auf die Filmqualität hat [109]: Während Filme, die bei RT aus Toluollösung präpariert und gut gespült wurden (nach **A**), eine moderate Dicke und Oxidation aufweisen, liegt bei dem DCM-Pendant ein nicht-vernachlässigbarer Anteil an atomarem Schwefel vor, der auf eine Spaltung des Moleküls hindeutet. Die Auswertung des TTR liefert eine Schichtdicke von 9.1 Å, was einem Neigungswinkel von etwa  $44^\circ$  entspricht und damit mit zugehörigem NEXAFS-Resultat ( $\alpha \approx 52^\circ$ ) vergleichbar ist. Bei der alternativen Interpretation der 161 eV-Komponente als Thiolat-assoziiert würde man für diesen Fall 6.9 Å, bzw.  $32^\circ$ , erhalten. Später präparierte Filme, vgl. Abb. 4.1 und 4.2, weisen einen erheblich höheren Anteil des 161 eV-Beitrags auf, was auf unzureichende Bedeckung hindeutet, sowie ein Zerbrechen

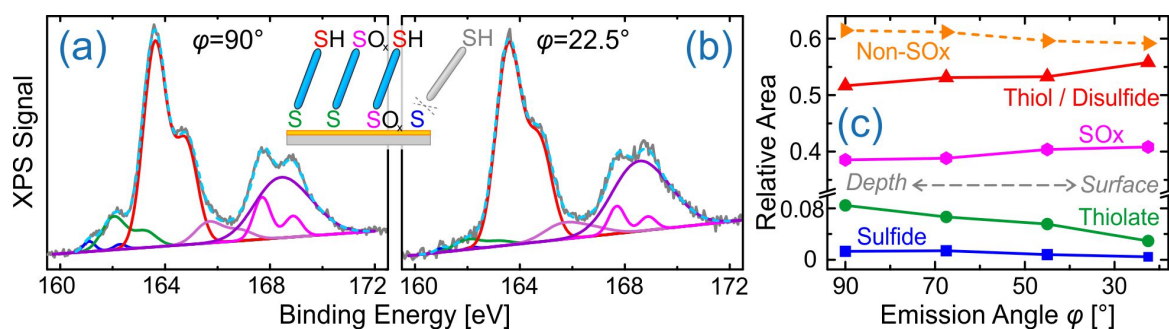


der Moleküle oder alternativ das flache Hinlegen mit einer metastabilen Adsorption der funktionellen Thiolendgruppe.

Im Gegensatz dazu impliziert eine effektive Filmdicke größer der Moleküllänge, bzw. ein TTR unterhalb von etwa 0.154, die Präsenz zusätzlicher Moleküle auf der Monolage. Sie kann bedingt sein durch Physisorption nach unzureichendem Abspülen, wie bei schlecht löslichem Anthracen-2-thiol (AnT) beobachtet [90], oder durch Ausbildung von über Disulfide verknüpften Multilagen, hervorgerufen durch Luftkontakt der Thiolgruppen [83, 100, 102, 103, 168].

## Oxidation der Thiolgruppen

Die Oxidation von Thiolgruppen ist im Hinblick auf die hierin gezielte Anwendung der StDT-SAM als bivalenter Linker in einem photoelektrochemischen Biosensor von großem Nachteil, da sie zum einen die Ordnung und Packungsdichte des Films beeinflusst und die Verfügbarkeit freier Thiolgruppen reduziert und zum anderen oxidierte Thiolgruppen als Falle für Ladungsträger wirken, die in der Folge nicht mehr zum Photostrom beitragen können. Ursache sind vermutlich Wasser und Sauerstoff aus der umgebenden Luft und in der Immersionslösung. Somit ist eine Präparation unter Schutzgas und mit getrockneten und wasserfreien Lösemitteln zu empfehlen, dazu aufgrund der Anfälligkeit gegenüber Photooxidation, bedingt durch die schmale Bandlücke, die Lagerung und Arbeit in dunkler Umgebung [95, 97–100]. Trotz einer geschlossenen Monolage, die eine Diffusionsbarriere bildet, wird bei Thiol-SAMs eine Oxidation der Thiolatgruppe nach der Präparation beobachtet, im Effekt mit größerer Moleküllänge abnehmend [104, 181], bei Dithiol-SAMs überdies eine Oxidation der freien Thiolgruppe [97, 176]<sup>4</sup>. So bleibt fraglich, inwieweit die Integrität der SAM nach ihrer Formierung bewahrt bleibt – zumal ein Biosensor in wässrigem Milieu funktionieren muss.

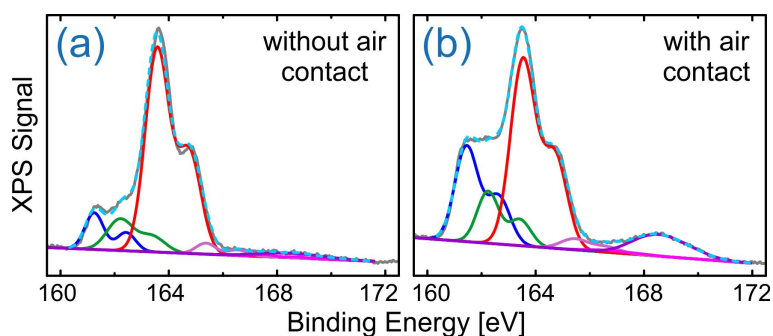


**Abb. 4.1:** XPS-Daten (S2p-Region) von StDT auf Au/SiO<sub>2</sub>, aufgezeichnet mit  $h\nu = 350$  eV bei (a) normaler ( $\phi = 90^\circ$ ) und (b) streifender Emission ( $22.5^\circ$ ). (c) die relative S2p-Intensität verschiedener Spezies für verschiedene Austrittswinkel  $\phi$ .

Um die oxidierte Schwefelgruppe innerhalb des Films zu lokalisieren, kann man sich emissionswinkelabhängiger XPS an der S2p-Linie bedienen. Abb. 4.1 zeigt die Spektren einer StDT-SAM auf einer polykristallinen Goldoberfläche (aus Toluollösung, nach **B**),

<sup>4</sup>Im Erachten des Autors liefern die in [176] präsentierten Daten im Widerspruch zu darin formuliertem Text die Aussage, dass Thiolat und Thiol zu vergleichbarem Maße betroffen sind.

aufgezeichnet bei einem Emissionswinkel  $\varphi$  von  $90^\circ$  (a) und  $22.5^\circ$  (b), vgl. Abb. 3.4 (a). Sie können als Zusammensetzung verschiedener Dubletts dargestellt werden, die Sulfid (blau), Thiolat (grün), Thiol bzw. (Di-)Organo(di-)sulfid (rot; bis hierhin zusammen „Non-SOx“) und oxidierten Spezies zuzuordnen sind (Violettöne, SOx). Bei normaler Emission erkennt man ein niedriges TTR, was in diesem Fall auf die Anwesenheit einer disulfidgekoppelten Multilage oder physisorbierten Adlage schließen lässt. Die Oxidspezies (SOx) lassen sich im Wesentlichen über drei Dubletts repräsentieren und Sulfenat ( $\text{BE}(\text{S}2\text{p}_{3/2}) \approx 165.5 \text{ eV}$ ), Sulfonat ( $\sim 167.7 \text{ eV}$ ) und Sulfat ( $> 168.4 \text{ eV}$ ) zuordnen [166]. Aufgrund des mit kleinerem  $\varphi$  zunehmenden Weges für Photoelektronen durch den organischen Film steigt die Oberflächensensitivität der Messung mit flacherer Emission. Dementsprechend nimmt im Vergleich zur Thiolspezies der relative Beitrag der an der Gold/SAM-Grenzfläche lokalisierten Thiolat- und Sulfidspezies ab, wie aus der Darstellung in Abb. 4.1 (c) hervorgeht. Im SOx-assoziierten Intensitätsanteil ist ein Anstieg mit sinkendem Elektronen-Austrittswinkel zu verzeichnen, der auf eine leichte Präferenz der Oxidformierung an der außen liegenden freien Thiolgruppe schließen lässt [97].

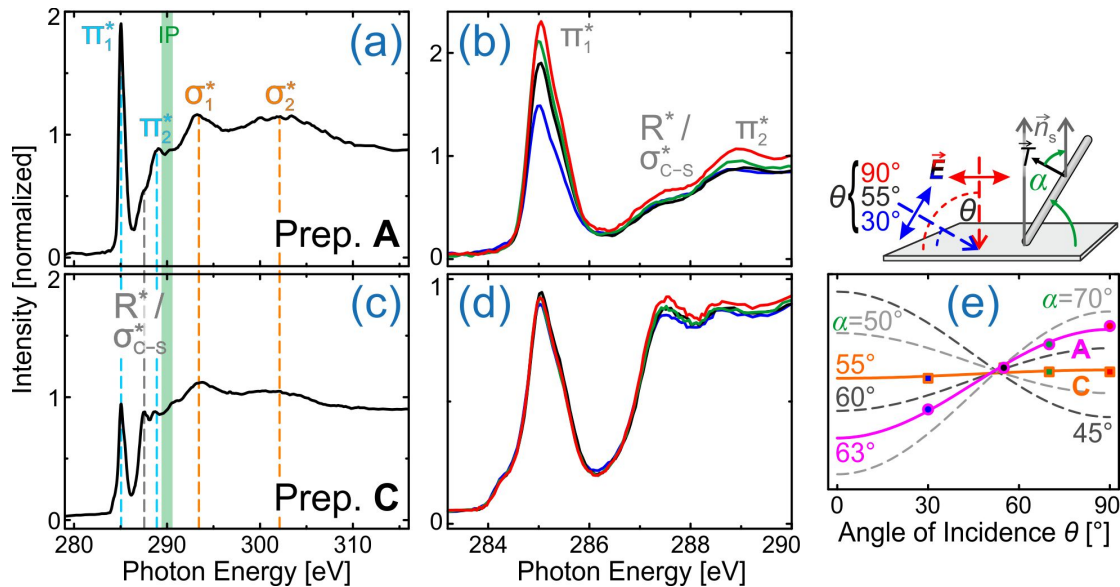


**Abb. 4.2:** XPS-Daten (S2p-Region) von StDT auf Au/Mica nach Präparation **C** (Toluol) unter (a) Ausschluss von Luft und (b) mit gezieltem Luftkontakt, gemessen mit  $h\nu = 350 \text{ eV}$ .

Um die Oxidation der Thiolgruppen am Molekül zu verhindern, wurden StDT-Filme unter Ausschluss von Wasser und Sauerstoff präpariert. Abb. 4.2 zeigt XPS-Daten in der S2p-Region von Proben, die bis zum Einlegen in die Dithiollösung gleich behandelt wurden (Protokoll **C**, Toluol). Während die zu (a) zugehörige Probe unter Luftausschluss weiter prozessiert wurde, wurde die andere zwischendurch gezielt Umgebungsluft ausgesetzt. Man erkennt, dass in erstem Fall eine Oxidation der Thiolgruppen nahezu vollständig verhindert werden konnte. Wie zu erwarten bewirkt hingegen Luftkontakt während der Präparation einen SOx-assoziierten Beitrag im Spektrum (b). Hier ist zudem die Bedeckung niedriger, was an einem höheren TTR zu erkennen ist. Im Fall vollständigen Luftausschlusses fällt dieser Wert kleiner aus als bei Filmen mit aufrecht stehenden Molekülen zu erwarten. Somit liegen vermutlich Multi- oder zusätzliche Adlagen vor. Beide Datensätze weisen eine nennenswerte Intensität in dem mit atomarem Schwefel assoziiertem Energiefenster auf, die auf eine doppelte Koordination der Moleküle am Gold oder ein Abreißen der Thiolgruppe vom Molekül hindeutet. Eine mögliche Erklärung hierfür wäre in der Anwendung von Ultraschall bei der Herstellung der toluolischen Lösung zu finden [182].

### 4.1.3 Molekulare Ordnung innerhalb des Films

Nachdem die XPS-Daten bereits Aufschluss über die Anbindung der Dithiolmoleküle an das Goldsubstrat geben sowie Hinweise zur durchschnittlichen Ordnung der Moleküle im Film liefern, kann die Integrität des Moleküls und darüber hinaus die Orientierung des Rückgrats auf der Probe über C1s NEXAFS-Messungen analysiert werden. Aufgrund dessen  $\pi$ -Konjugation findet man unterhalb des Ionisationspotentials (IP) bei einer Photonenenergie von 285 eV eine scharfe charakteristische  $\pi^*$ -Resonanz, über deren Intensität in Spektren verschiedener Anregungswinkel  $\theta$  mittels Gl. (3.4) die Orientierung des zugehörigen TDMs,  $\vec{T}$ , ermittelt werden kann. Da Anregungen von C1s-Elektronen in die unbesetzten  $\pi^*$ -Orbitale senkrecht zur Molekülebene erfolgen, entspricht der Winkel  $\alpha$ , den  $\vec{T}$  und die Oberflächennormale  $\vec{n}_s$  einschließen, dem Winkel zwischen Moleküllängachse und Substratoberfläche (hier ohne Berücksichtigung möglichen Twists und Packungsmotivs). Im Fall einer geordneten, wenngleich teils



**Abb. 4.3:** NEXAFS-Spektrum von StDT-SAMs mit intakten Molekülen hoher Ordnung (präpariert nach **A**, Toluol, ET) und teils fragmentierten Molekülen (nach **C**, Toluol) für (a,c)  $\theta = 55^\circ$  und (b,d) verschiedene  $\theta$ , jeweils dargestellt ohne Berücksichtigung der Substrattransmission. (e) Winkelauswertung des  $\pi_1^*$ -Dichroismus (normiert auf  $55^\circ$ -Intensität) mitsamt Referenzkurven.

oxidierten SAM, präpariert nach Methode **A** aus Toluollösung bei ET, liegt eine stark ausgeprägte Hauptresonanz vor (Abb. 4.3 (a)), die einen linearen Dichroismus zeigt (b), der eine Ordnung innerhalb des Films belegt und eine durchschnittliche Neigung der molekularen Langachse mit  $\alpha \approx 63^\circ$  relativ zur Probenoberfläche liefert ((e), magenta) [109]. Im Gegensatz dazu zeigt sich für nach **C** präparierte Filme eine variierte Signatur und kein Dichroismus, was einen Tilt von  $\alpha = \alpha_m \approx 55^\circ$  liefert (c-e). Die charakteristische  $\pi^*$ -Resonanz um 285 eV ist wesentlich weniger prominent, dafür findet sich bei leicht niedrigerer Energie ein Beitrag sowie kurz vor dem IP eine stärker ausgeprägte Schulter. Letzte ist  $R^*$ - oder  $\sigma_{C-S}^*$ -Übergängen zuzuordnen [59, 60, 91, 92, 183, 184] und ihre Präsenz spricht aufgrund der hohen Oberflächensensitivität für eine dünne Adlage. Dies lässt auf einen ungeordneten Film mit flach liegenden, möglicherweise doppelt

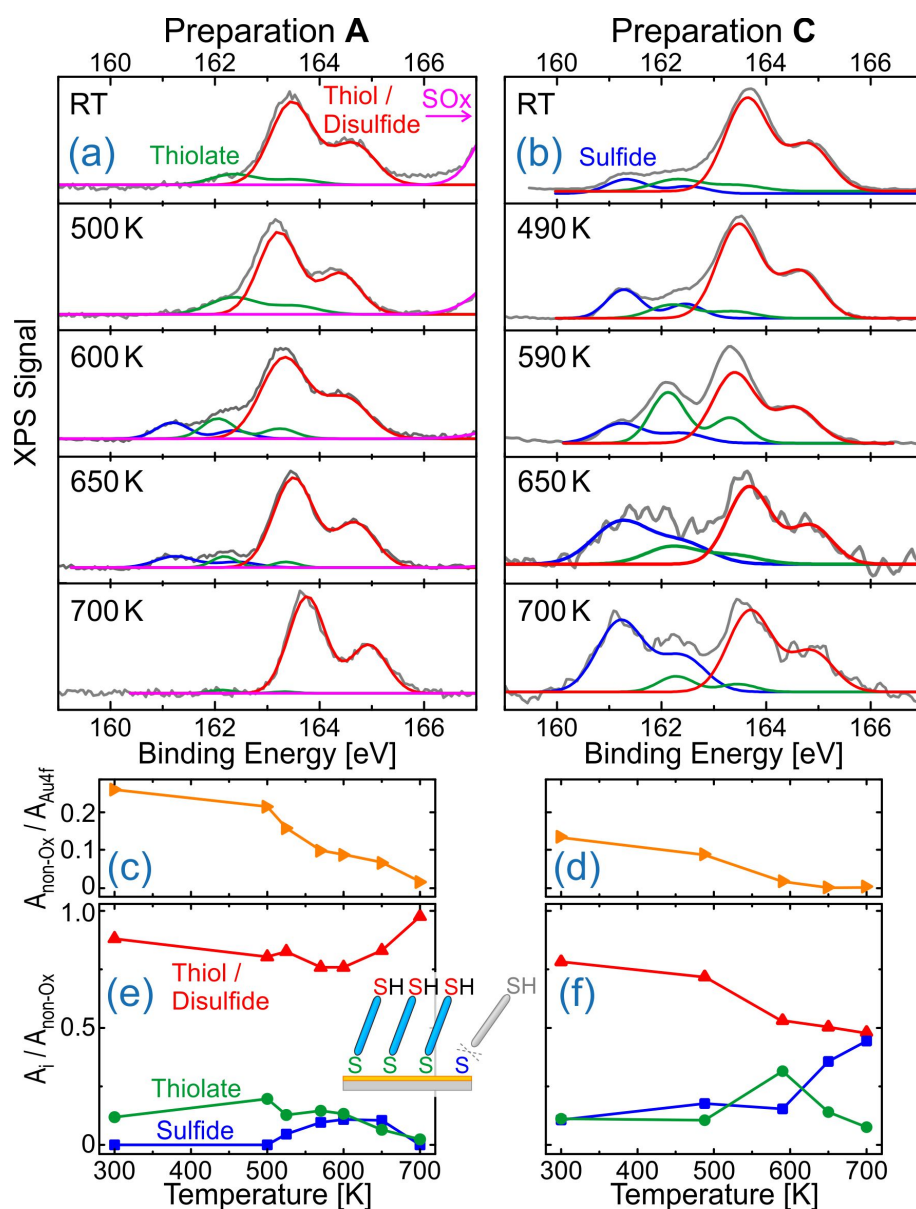
gebundenen Molekülen oder eine teilweise Fragmentierung der StDT-Moleküle schließen und steht damit im Einklang mit dem vergleichsweise starken Beitrag atomaren Schwefels (oder metastabilen Thiols) in oben diskutierter zugehöriger XPS-Messung (Abb. 4.2 (a)) sowie der Steigung in der Vorkante, die hier durch Nichtmiteinbeziehung des reinen Substratsignals in der nachträglichen Datennormierung hervorgehoben ist. Die Verwendung anderer Lösemittel als Toluol (DCM, Tetrahydrofuran) und Immersion bei RT bewirkte keine Verbesserung der molekularen Ordnung.

#### 4.1.4 Thermische Stabilität der SAM

Durch nachträgliches Heizen der StDT-Filme im Vakuum durchlaufen diese einen Umordnungsprozess, der auf die Desorption von Molekülen auf und aus dem Film zurückgeht. Um diesen Vorgang und mögliche Beeinträchtigung der molekularen Struktur zu analysieren, wurden nach schrittweisem Heizen der Probe (Messung nach Abkühlung) XPS- und NEXAFS-Messungen durchgeführt und hinsichtlich Zusammensetzung, Signatur und Dichroismus ausgewertet. Ergänzend liefert die TDS Daten zur Temperatur und damit Energie verschiedener Desorptionsprozesse. Dabei ist allerdings zu beachten, dass die gleichen Prozesse auf beiden Temperaturskalen nicht bei gleichem Wert abgebildet werden, da bei Heizen mit kontinuierlicher Rate (TDS) gegenüber mehrfachem Heizen mit beliebiger Rate und kurzzeitigem Verweilen auf der Zieltemperatur (XPS, NEXAFS) unterschiedliche Dynamiken vorliegen.

In Abb. 4.4 sind XPS-Daten von Heizserien dargestellt, die an den in vorigem Abschnitt diskutierten SAMs aufgezeichnet wurden (nach **A/C**), wobei die Messposition gleich blieb (a) bzw. zwischen jedem Schritt variiert wurde (b). Der Fokus liegt hierbei auf dem Energiebereich von S2p-Elektronen, der mit nicht-oxidierten Schwefelspezies assoziiert ist. Die Gesamtintensität dieses Signals ist in (c,d) im Verhältnis zu repräsentativem Substratsignal (integrierte Au4f-Intensität) dargestellt und bestätigt die niedrigere Bedeckung im Fall der Präparation nach **C**. Der relative Anteil an Sulfid (blau), Thiolat (grün) und Thiol bzw. (Di-)Organo(di-)sulfid (rot) am S2p-Signal, der sich nach Zerlegung in einzelne S2p-Doublets ergibt, ist in (e,f) aufgetragen. Für die nach **A** präparierte Monolage kann, wie in [109] ausgeführt, zusammen mit dem über C1s NEXAFS-Messungen bestimmtem Neigungswinkel der Moleküle auf den Ablauf folgender Prozesse geschlossen werden, die in Abb. 4.5 schematisch zusammengefasst sind:

- Ausgehend von stabilem Zustand bei RT setzt mit steigender Temperatur Desorption lose adsorbierter intakter Moleküle ein, gefolgt von Molekülen aus der Monolage. Die Gesamtintensität an S2p-Photoelektronen sowie die Dicke der Schicht nehmen ab (das TTR wächst), gleichzeitig beginnen die Moleküle sich leicht in Richtung Horizontale zu neigen ( $\alpha$  sinkt).
- Oberhalb 500 K setzt dissoziative Desorption ein, was an einem an Relevanz gewinnenden Signalbeitrag zu erkennen ist, der zurückbleibenden Sulfidspezies zugeordnet wird. Der Neigungstrend der molekularen Langachse setzt sich fort. Somit entstehen zusätzliche Wechselwirkungen des aromatischen Rückgrats mit



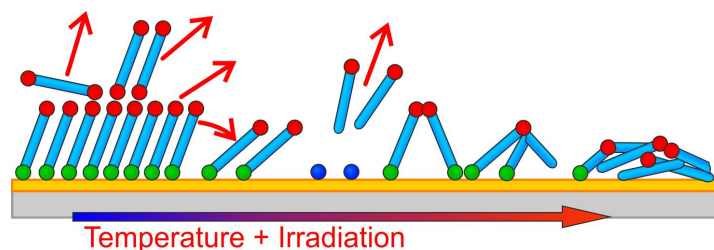
**Abb. 4.4:** (a,b) XPS-Daten (S2p-Region) zu Heizserien von Proben, die nach Protokoll **A** (linke Spalte) und **C** (rechts) präpariert und an gleich bleibender bzw. zwischen den einzelnen Messungen wechselnder Messposition aufgezeichnet wurden. Sie sind für die nicht-oxidierten Schwefelspezies in Dubletts zerlegt, um deren relativen Anteile an der (c,d) Au4f- und (e,f) S2p-Intensität zu ermitteln.

dem Substrat, die sich in einer Verbreiterung der führenden  $\pi^*$ -Resonanz im C1s NEXAFS-Signal widerspiegeln.

- Nach der Desorption der Sulfide (bei etwa 700 K) liegen die Moleküle als Netzwerk aromatischer Kohlenstoffeinheiten vor. Es beinhaltet (Di-)Sulfide, die nur noch an Alkyl- und Arylresten und nicht mehr an das Substratmaterial gebunden sind.

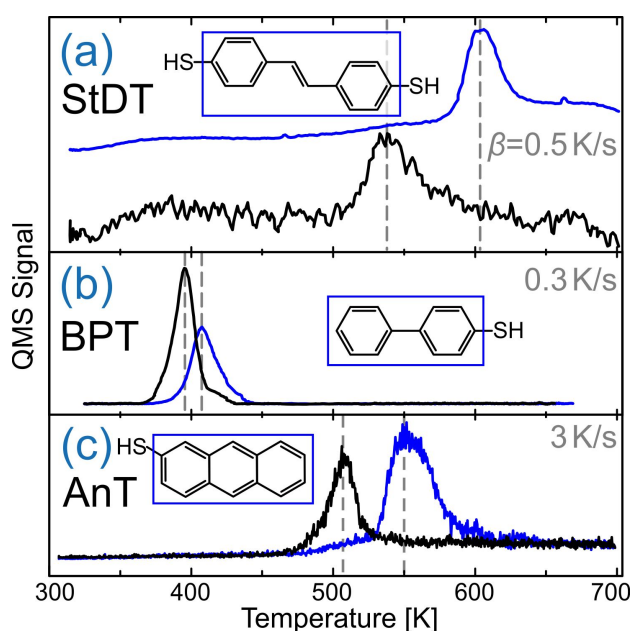
Die Vernetzung der kohlenstoffhaltigen Rückgrate ist vermutlich auf die exzessive Belastung durch durch Röntgenstrahlung ausgelöste Sekundärelektronen zurückzuführen, die über Protonenabspaltung die Ausbildung von Radikalen induzieren [132, 133, 169, 172].





**Abb. 4.5:** Schematische Beschreibung der vermuteten durch Heizen und Röntgenstrahlung induzierten Transformation einer StDT-SAM.

Im Vergleichsfall (Präparation **C** und Heizserie mit Variation der Messposition) ist auf Basis der XPS-Daten (Abb. 4.4, rechte Spalte) eine ähnliche Transformation zu folgern. Durch Desorption aus dem Film steigt die Sichtbarkeit der an der Gold-SAM-Grenzfläche lokalisierten Sulfid- und Thiolatspezies, ehe dissoziative Desorption einsetzt. Im Gegensatz zu oben beschriebenem Fall liegt hier allerdings bereits nach Heizen auf 650 K eine verschwindend geringe S2p-Intensität vor (d). Die wenigen verbleibenden Entitäten sind vermutlich an Störstellen wie Stufen auf dem Substrat gebunden. Durch erheblich geringeren Grad an Vernetzung der Moleküle zeigt das Signal sich nicht durch lediglich eine Spezies dominiert. Stattdessen findet man ein ausgeglichenes Verhältnis von primär an Gold (blau) und an Kohlenstoff gebundenen (Di-)Sulfiden (rot) vor.



**Abb. 4.6:** Vergleich eines (a) für StDT gemessenen TD-Spektrums [109] mit Messdaten für (b) BPT [132] und (c) AnT [90]. Detektiert wurden bei angegebener Heizrate  $\beta$  jeweils das Ion des intakten Moleküls (schwarz, Daten in (a) für Darstellung hochskaliert) und das Ion des Fragments mit abgespaltenen Thiolgruppen (blau).

Die beobachtete hohe thermische Stabilität der SAM wird durch das in Abb. 4.6 (a) präsentierte TDS-Resultat bestätigt. Die bei etwa 540 K detektierte intakte Desorption und eine dissoziative Desorption bei etwa 600 K implizieren eine wesentlich höhere Desorptionsenergie der StDT-Moleküle im Vergleich zu aliphatischen und anderen aromatischen Thiolen auf Gold [90, 93, 132, 185, 186], beispielsweise BPT [132] oder AnT [90], deren Spektren hier gegenübergestellt sind (b,c). Dafür zeigen sich vermutlich



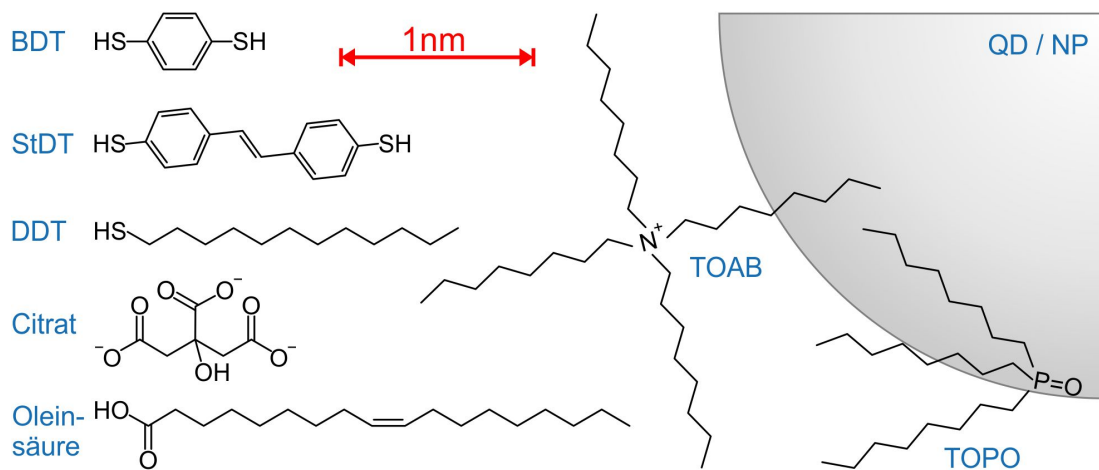
die starke Wechselwirkung zwischen benachbarten Rückgraten, die auch schon aus STM-Messungen gefolgert wurde, sowie eine mögliche Verbrückung benachbarter Kopfgruppen unter Ausbildung eines Disulfids verantwortlich.

Zusammenfassend offenbart sich eine starke Abhängigkeit der Qualität der aus Immersion formierten Molekülschichten von den Bedingungen ihrer Präparation. Ausgiebiger Luftkontakt treibt zwar die Oxidation von Thiolgruppen voran, dennoch scheinen die Moleküle das Substrat in Form einer geschlossenen Monolage zu bedecken. Die hier untersuchten Schichten, die unter Luftausschluss hergestellt wurden, weisen erheblich verringerten Anteil oxidiertes Schwefelspezies auf, im Gegenzug deuten die Daten allerdings auf eine Dissoziation von Molekülen hin.

## 4.2 Bindung und Stabilität typischer NP-Ligandenmoleküle

Nach eingängiger Betrachtung der molekularen Monolage auf glatten Oberflächen, die als Linkerschicht im Sensorkonzept dient, soll im Weiteren auf Moleküllagen auf gewölbten Oberflächen eingegangen werden, wie sie in Form der molekularen Hülle auf QDs vorliegen. Für im lichtadressierbaren elektrochemischen Biosensor typischerweise verwendete II–VI-Halbleiternanopartikel wird meist Trioctylphosphinoxid (TOPO) eingesetzt [112, 114, 187], seltener Oleinsäure [188]. Manchmal ist es sinnvoll, diese Liganden auszutauschen, beispielsweise um Partikeloberflächen zu funktionalisieren oder in andere Lösung (polar/unpolar) zu übertragen [189]. Um allgemeine Charakteristika organischer Hüllen um Nanopartikel zu studieren, werden hier Goldnanopartikel als Modellsystem verwendet. Bei ihrer Synthese aus Basis der zweiphasigen Brust-Shiffrin-Methode wird zunächst Tetraoctylammoniumbromid (TOAB) eingeführt, um das Wachstum zu kontrollieren und die Partikel gegen Agglomeration zu schützen [190, 191]. Dieses kann in einem nächsten Schritt z. B. durch ein Alkanthiol, häufig Dodekanthiol (DDT), ersetzt werden, was aufgrund der kovalenten Bindung die Stabilität der Partikel erhöht [84, 190]. In alternativen Protokollen werden Schwefelverbindungen bereits in die Synthese involviert [84, 192] oder Citrate als primärer Ligand verwendet, die lediglich physisorbiert und daher leichter ersetzbar sind [193–197]. Die genannten typischen Liganden sind maßstabsgetreu in Abb. 4.7 dargestellt, dazu die für Biosensoren verwendeten Linkermoleküle BDT und StDT. Zum Größenvergleich ist die Dimension eines Nanopartikels von 4 nm Durchmesser angedeutet.

Organothiole formen auf Nanopartikeln dicht gepackte Monolagen, die aufgrund der Krümmung der Oberfläche bei kleinen Partikelgrößen (<10 nm) höhere Oberflächenbedeckung, dadurch bedingt kompressive Oberflächenverspannung, und eine stärkere Thiolat-Gold-Bindung aufweisen als auf planaren Substraten. Ebenso bewirkt die höhere Defektdichte bei nanoporösen Au-Oberflächen eine Verstärkung der Bindung, die verglichen mit flachen Substraten eine höhere Stabilität gegenüber Oxidation und Elektrodesorption in wässrigen Milieu mit sich bringt [195, 198]. Dahingegen wurde anhand des Beispiels von DDT mithilfe von TDS-Messungen eine geringere thermische Stabilität auf Au-NPs als auf planaren Goldoberflächen festgestellt, was vermutlich auf die reduzierte intermolekulare Wechselwirkungen und kleinere Domänengröße der

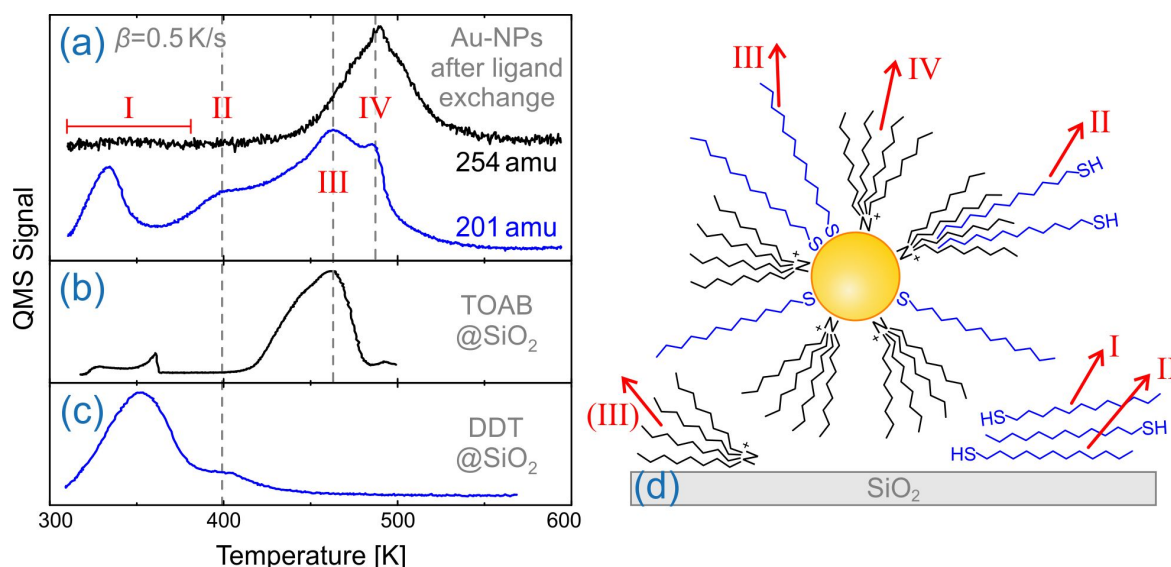


**Abb. 4.7:** Darstellung verschiedener Moleküle, die typischerweise als Liganden in der QD/NP-Synthese (hier grau angedeutet) verwendet werden, sowie der als Linker in Biosensoren verwendeten Moleküle BDT und StDT.

2D-Kristalle zurückzuführen ist. Es ist ein leichter Abfall der Desorptionstemperatur mit dem Grad der Oberflächenkrümmung zu erkennen (etwa 540 bis 510 K), in diesem Fall simuliert durch (111)-orientierte, polykristalline und NP-Goldoberfläche [113]. Die über Gl. (3.10) daraus ermittelten Desorptionsenergien von etwa 175 kJ/mol liegen damit zwischen denen für eine Thiolat-Gold-Bindung angegebenen 167–210 kJ/mol [22, 84] und den für andere ATs auf Au(111) ermittelten Wert von  $\sim 126$  kJ/mol [21, 185], der sich mit Korrektur des prä-exponentiellen Faktor von  $\nu_0 = 10^{13} \text{ s}^{-1}$  auf  $10^{16} \text{ s}^{-1}$  realistischer auf etwa 160 kJ/mol beläuft [155].

Mit fortschreitender Alterung der DDT-umhüllten Nanopartikel wurde eine erhebliche Vergrößerung der organischen Hülle festgestellt, die auf Interkalation zusätzlicher Moleküle in die ursprünglich formierte Monolage zurückzuführen ist. Dies ist bei Annahme langer, strahlenförmig nach außen gerichteter Ketten leicht vorstellbar. Der Effekt wird gar bei der weiteren Funktionalisierung von Partikeln genutzt, beispielsweise bei Hydrophilierung durch Polymerumhüllung und Einbringen von Fluoreszenzmarkern [189] oder auch für ihre Adsorption auf SAMs verantwortlich gemacht [199]. Des Weiteren weisen die TDS-Daten auf einen unvollständigen Ligandenaustausch sowie unzureichende Aufreinigung hin, wie nachfolgend diskutiert.

Es ist zu beachten, dass die Masse des vollständigen TOAB-Moleküls (546.8 amu), das als ursprünglicher Ligand nach der Synthese die NPs stabilisiert, mit vorhandenem Setup nicht aufzuzeichnen ist. Vorherige Messungen ergaben allerdings, dass ein QMS-Signal für  $m/Z = 254$  amu ausschließlich TOAB zuzuordnen ist, wobei bei geringeren  $m/Z$  eine starke Überlappung mit dem QMS-Massenspektrum von DDT besteht, da beide Moleküle überwiegend aus Alkanketten zusammengesetzt sind. So ist auch das charakteristische Signal des Ions des deprotonierten DDT-Moleküls (201 amu) gleichzeitig bei TOAB-Desorption zu beobachten. Diese Problematik bei der Interpretation der Messdaten wurde versucht durch Ersetzen des DDT durch ein perfluoriertes Alkanthiol zu umgehen, allerdings konnte damit die Liganden nicht erfolgreich ausgetauscht werden.



**Abb. 4.8:** TDS-Daten von Messungen an (a) Au-NPs nach Ligandenaustausch, sowie (b) TOAB und (c) DDT, jeweils auf SiO<sub>2</sub>, aufgezeichnet mit  $\beta = 0.5 \text{ K/s}$ . (d) Geschlussfolgertes Szenario ablaufender Desorptionsprozesse.

Betrachtet man das TD-Spektrum von Au-NPs, deren ursprüngliche TOAB-Liganden nominell durch DDT ausgetauscht wurden (Abb. 4.8 (a)), so fällt auf, dass dennoch ein mit dem Primärmolekül assoziiertes Signal messbar ist (IV). Es ist am ehesten einer Desorption von der Goldoberfläche zuzuordnen, was folglich auf einen unvollständigen Ligandenaustausch hindeutet. Die ermittelte Desorptionstemperatur ist trotz der lediglich elektrostatisch angenommenen Bindung [191] erstaunlich hoch. Vergleichsmessungen von TOAB nach Aufbringung auf eine SiO<sub>2</sub>-Oberfläche (b) attestieren ebenfalls eine hohe thermische Stabilität des Moleküls (breiter Peak um 450 K), welche neben der Elektrostatik vermutlich mit den van-der-Waals-Wechselwirkungen des ausgedehnten Kohlenwasserstoffsystems mit der Oberfläche zu erklären ist. Zusätzliche Adlagen von Molekülen hingegen, die nicht an der Oberfläche stabilisiert sind, lösen sich bereits bei weitaus geringerer Temperatur, die hier noch in die Phase des initialen Heizens vor Erreichen der konstanten Rate  $\beta$  fällt (I). Gleiches ist der Fall für entsprechende DDT-Messungen (c). Nach Multilagendesorption, deren Temperatur abhängig von der Materialmenge und anfänglichen Heizrate ist (I), sieht man einen Desorptionskanal um etwa 400 K, der auf auf dem SiO<sub>2</sub> physisorbierte Spezies zurückzuführen ist (II).

Beide DDT-Signale sind ebenso im TD-Spektrum der Au-NPs zu finden (a), was eine unzureichende Aufreinigung der Partikel und eine mögliche Interkalation der Alkanthiole in die organische Hülle impliziert, schematisch in (d) dargestellt. Im weiteren Temperaturverlauf ist die Desorption des NP-gekoppelten DDT widergespiegelt, möglicherweise begleitet von dem Verlassen von TOAB von der Waferoberfläche (III). In der Folge desorbiert dieses bei etwas geringerer Temperatur als bei nicht weiter behandelten Au-NPs beobachtet, was auf die Destabilisierung des Verbunds durch Fremdmoleküle zurückzuführen ist (IV).

Die Daten offenbaren folglich, dass der Ligandenaustausch nicht mit 100 %-iger Quote erfolgt, wie bereits aus einigen früheren Studien selbst für Kombinationen mit nicht-

kovalenter Kopplung der initialen Liganden gefolgt wurde [160, 193, 197, 200, 201]. Darüber hinaus betonen die Ergebnisse übereinstimmend mit anderen Berichten die Notwendigkeit einer intensiven Aufreinigung der nach der Synthese und dem Ligandenaustausch erhaltenen NP-Dispersion [201–203]. Dies ist bei der Verwendung von Nanokristallen als Bausteine in größeren Systemen stets zu beachten.

## 4.3 Anwendung: Biosensor

Parallel zur Auseinandersetzung mit Fragestellungen bezüglich der Funktionalisierung von Goldoberflächen mit Dithiol-SAMs sowie der Integrität der in zweiter Lage verwendeten Nanokristalle, wurden in enger Kooperation mit der AG Biophotonik, Philipps-Universität Marburg, Studien zur Realisierung lichtadressierbarer Biosensoren durchgeführt.

### 4.3.1 Sensor für Guanosinmonophosphat (GMP)

Aufbauend auf einem StDT-SAM-modifizierten Goldsubstrat wurde ein Sensor für die spezifische Detektion von GMP entwickelt [15]. Dieses Nukleotid ist am Metabolismus von Ein- und Mehrzellern beteiligt und wird traditionell über radiomarkierte Substrate oder spektroskopisch auf Basis mehrschrittiger gekoppelter Enzymreaktionen nachgewiesen. Der photoelektrochemische Sensor basiert ebenfalls auf einer Serie derartiger Reaktionen, allerdings werden hier die Enzyme auf der Detektoroberfläche immobilisiert, sodass er im Prinzip mehrfach verwendet werden kann und nicht nach einmaliger Detektion kostenaufwendige enzymatische Lösungen verworfen werden müssen. Den ersten Schritt stellt die enzymkatalysierte Phosphorylierung des GMP dar, die die Selektivität der Detektion definiert. Der letzte Schritt der Reaktionskette ist mit der Oxidation von Nicotinamidadenindinukleotid (NADH zu  $\text{NAD}^+$ ) zu identifizieren. Die einhergehende Redoxreaktion kann mittels Photostrommessung an einer QD-modifizierten Goldelektrode detektiert werden, wie bereits früher gezeigt [204].

Es konnte zunächst gezeigt werden, dass die drei verwendeten durch Enzyme katalysierten Reaktionen in Lösung sequentiell ablaufen, d. h. die nachfolgenden Prozesse von den Produkten der vorausgegangenen abhängig sind und ohne Interferenzen vonstattengehen. Mit einer QD-modifizierten Elektrode wurden systematische Photostromvariationen in Abhängigkeit der GMP-Konzentration innerhalb eines Detektionsbereichs von 50  $\mu\text{M}$  bis 1 mM gemessen. In einem zweiten Schritt wurden die beteiligten Enzyme mithilfe von Polyelektrolyten in mehreren Schichten Lage für Lage auf einer Sensorelektrode immobilisiert. Bei Letztem handelt es sich um ein nach Methode D mit StDT-SAM funktionalisiertes Au/SiO<sub>2</sub>-Substrat, auf das mittels *Spin-Coating* CdS/ZnS-QDs aufgebracht worden waren. Mit den Reaktionspartnern im Messvolumen konnte mit dieser integrierten Sensorelektrode GMP konzentrationsabhängig mit einer Dynamik vergleichbar der des Lösungsansatzes detektiert werden. Die hohe Sensitivität bei niedrigem Operationspotential (50 mV) ist vielversprechend, zudem kann das Konzept leicht zur Detektion anderer Nukleotide oder Nukleoside adaptiert werden.

Dem Erfolg dieser systematisch geführten Studie steht allerdings eine eingeschränkte Reproduzierbarkeit gegenüber, da sich die Elektroden über den Verlauf der elektrochemischen Messungen physisch instabil zeigen sowie eine große Variation im Antwortverhalten zwischen einzelnen Fabrikaten erkennbar ist. Zudem bleibt die Ankopplung der QDs und insbesondere mithilfe von Polyelektrolyten schichtweise aufgebracht Enzyme mikroskopisch unverstanden, darüber hinaus ist der genaue Ort der Ladungsträgergeneration bei Beleuchtung unklar – hier, wie auch beispielsweise bei vorangegangener vergleichbarer Studie zur Detektion von Wasserstoffperoxid ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) [14]. Diese Fragestellungen werden in den nachfolgenden Abschnitten näher beleuchtet.

### 4.3.2 QD-Adsorption auf SAM-modifizierter Oberfläche

Die kovalente Ankopplung von QDs auf Oberflächen mittels Mittelmolekülen wird bereits seit über 25 Jahren in Fachkreisen diskutiert und analysiert [106, 201, 202, 205–210], bisher konnte jedoch kein zufriedenstellendes, vollständiges Bild geliefert werden. Im Allgemeinen übersteigt die Ausdehnung der hier präsentierten Ligandenmoleküle die der bivalenten Linker (siehe Abb. 4.7), zudem ist aufgrund der Koordinierung der Octylgruppen bei TOPO und TOAB die Formierung eines schwer-durchdringbaren Geflechts um den Nanokristall zu erwarten [94, 200]. Dennoch beobachtet man Austausch von Liganden – zum einen global, d. h. auf der (nahezu) gesamten Oberfläche (*Ex-situ*-Austausch, weiter oben betrachtet), zum anderen lokal, wie es bei der kovalenten Ankopplung von QDs auf SAMs erforderlich ist (*in situ*). Fern eines rein mechanistischen Modells dürfte der Schlüssel in steter austauschender Dynamik und Mobilität auf der Oberfläche liegen, bei der wiederholt Bindungsereignisse stattfinden bis sich ein Gleichgewicht einstellt [200].

Es wurde gezeigt, dass QDs auf Gold- und Aluminiumoberflächen auf Basis bifunktionaler SAMs immobilisiert werden können, ohne dass jedoch eine hohe Ordnung in der Moleküllage vorausgesetzt ist. Letztlich genügt die Anreicherung der Oberfläche mit frei verfügbaren Thiolen [205–207, 210]. Die Rolle der dadurch induzierten Rauheit, die möglicherweise die QD-Adsorption mediiert, wurde unterdessen nicht thematisiert. Auf definiert wohlgeordneten SAMs von Dithiolen mit starrem, teilaromatischen Rückgrat (BPDT, BDMT) konnte erfolgreiches Koppeln von Au-Nanoclustern erreicht werden. Deren mittels STM nachgewiesene Immobilität lässt auf eine kovalente Anbindung schließen, wie sie bei Monothiolen beispielsweise nicht stattfindet [106]. Die Menge adsorbierender Materialien sowie die Stabilität gegenüber Spülprozessen könnte alternativ mittels QCM-Messungen unter Berücksichtigung der Dissipation (QCM-D) eines SAM-modifizierten vergoldeten Quarzkristalls ermittelt werden, während sich dieser fortwährend im Fluss einer QD-Dispersion bzw. entsprechenden Lösemittels befindet. Dabei ist allerdings zu befürchten, dass überwiegend unspezifische Bindungsereignisse wahrgenommen werden. Denn es ist von diesen anzunehmen, dass sie schneller vonstattegehen als die Ausbildung der gewünschten kovalenten Bindungen, da die funktionelle Gruppe nicht zuerst Zugang zur Oberfläche des Partikelkerns finden muss [211].

Insgesamt sind Studien, die die QD-Verankerung auf Goldsubstraten mit Dithiolen adressieren, rar. Ein größeres Forschungsgebiet, in dem die Kopplung von Nanokristallen



an Oberflächen relevant ist, stellen QD-sensitivierte Solarzellen dar. Als Substratmaterial werden hier überwiegend  $\text{TiO}_2$ -Oberflächen verwendet, meist als nanokristalline bzw. mesoporöse Dünnschichten auf Glas abgeschieden [202, 208, 209], seltener werden Einkristalle betrachtet [201]. Zur Funktionalisierung bieten sich Moleküle mit Carboxy-kopfgruppen ( $-\text{COOH}$ ) an, die zur Bindung mit QDs mit einer Thiolendgruppe versehen sind, also in der Regel Mercaptoalkylsäuren. Es konnte ein erfolgreiches Anbinden von QDs gezeigt werden, das eindeutig auf die Verfügbarkeit von Thiolgruppen zurückzuführen ist und damit spezifische Chemisorption impliziert. Allerdings fand auch ohne Molekülkopplung Agglomeration und damit unspezifische Physisorption von Partikeln statt, teils auf der  $\text{TiO}_2$ -Elektrode selbst [201, 202, 208, 209]. Die Anwesenheit von überschüssigem TOPO in der Lösung wirkt sich negativ auf die Immobilisierungsrate aus, weshalb ausgiebiges Aufreinigen der QD-Dispersionen notwendig ist [201, 202]. Während bei mesoporösen Oberflächen die Porosität Adsorption von Nanopartikeln unterstützt und zu Agglomeration führen kann, wurde für einkristalline Substrate gezeigt, dass reproduzierbare Ergebnisse nur über die Methode des *Ex-situ*-Ligandenaustauschs erzielt werden können [201].

Trotz zahlreicher Studien bleiben schlussendlich Aspekte wie Rauheit sowie Stabilität hinsichtlich Spülen und Ligandenkonkurrenz unbeleuchtet. Darüber hinaus liegt keine Studie über ein Modellsystem vor, das eine einkristalline Oberfläche, wohlgeordnete SAM und darauf adsorbierende QDs mit Ligandenhülle vereint. Erschwerend hinzu kommt, dass Photostrom bereits bei lediglich unspezifisch physisorbierten Systemen messbar ist, solange ausreichend Kontaktfläche zwischen Nanopartikeln und Elektrode gewährleistet ist [201, 211]. Allerdings stellt sich selbst nach stabiler Immobilisierung die Frage, inwiefern die strukturelle Integrität der Nanokristalle erhalten bleibt. Deponieren auf einer Oberfläche sowie Luftkontakt führt bei Thiol-modifizierten Au-NPs beispielsweise zu Stabilitätsverlust und Agglomeration aufgrund von Oxidation und Ligandendesorption [24]. Bei CdSe-QDs wurde in Folge von Thiolligandierung Oxidation und Disulfidformierung beobachtet. Beides führt neben Agglomeration zu photochemischer Instabilität [212].

### 4.3.3 Kritische Betrachtung elektrochemischer Messungen

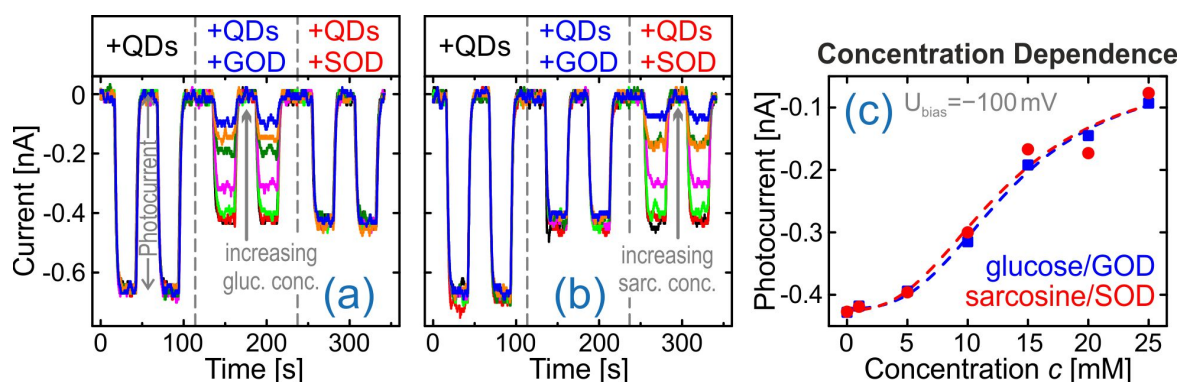
Als Zentrum der Ladungsträgergeneration durch Beleuchtung kommen in erster Linie die QDs infrage, allerdings auch das Verbindungsmolekül StDT selbst sowie die Au/ $\text{SiO}_2$ -Elektrode [160, 213]. Letzte zeigt bei systematisch durchgeführten Photostrommessungen charakteristische Ein- und Ausschaltpeaks, die in der üblicherweise verwendeten Messmethode, in der Signale mittels *Lock-in*-Technik aufgezeichnet werden, einen erheblichen Anteil am Messsignal liefern [213]. Sie werden Ladungsträgergeneration an der Grenzfläche zwischen dem Gold und darunterliegenden  $\text{SiO}_2$ -Substrat zugeschrieben. Durch die hohe Intensität dieses unerwünschten Strombeitrags im Vergleich zum Signal, das durch die gewünschten Redoxreaktionen verursacht wird, lässt es sich von diesen nicht trennen und sich eine adlagenbedingte Variation im Photostrom nur schwer ausmachen. Durch eine Erhöhung der Dicke der Goldschicht kann dieser Beitrag erheblich reduziert, allerdings nicht gänzlich ausgeschlossen werden, weshalb die



Verwendung alternativer Goldträger zu empfehlen ist, z. B. Glas (mit Haftvermittler) oder allem voran *Mica*.

#### 4.3.4 Integrierter Mehrfachsensor: Strukturierung

Die Kombination von Sensoren zur Detektion verschiedener Spezies auf einer Plattform stellt ein wesentliches Ziel des Projekts dar. Sie ermöglicht die multiple Erfassung von Stoffen einer Lösung, wobei der Detektionsort über das eintreffende Licht definiert wird. Der voll integrierte Sensor sollte orts aufgelöst Signale entsprechend der Bestandteile der untersuchten Lösung liefern. Um zunächst die prinzipielle Machbarkeit dieses Vorhabens zu untersuchen, wurden bereits bekannte Sensorkonzepte zur Detektion der beiden Zucker Glukose (über Glukoseoxidase, GOD) [12] und Sarkosin (über Sarkosinoxidase, SOD) [13] an zwei Orten einer Goldelektrode präpariert und vermessen. Die Strukturgröße von wenigen Millimetern bietet die Möglichkeit der eindeutigen Separierbarkeit und Adressierung durch Platzieren des illuminierenden Lasers.



**Abb. 4.9:** Photostrommessungen an einem kombinierten Glukose/Sarkosin-Sensor: Antwortverhalten in Abhängigkeit der (a) Glukose- und (b) Sarkosinkonzentration in den drei Sensorbereichen und (c) Amplitude des Photostroms in Abhängigkeit von der Konzentration der Analyte in jeweils sensibilisiertem Detektionsbereich.

Der erhaltene Photostrom für Messungen auf einem lediglich mit QDs und StDT funktionalisiertem Bereich der Oberfläche sowie zwei zusätzlich mit Oxidase-sensibilisierten Bereichen ist in Abb. 4.9 in Abhängigkeit der Konzentration der Analyte Glukose (a) und Sarkosin (b) dargestellt. Man misst unter Laserbeleuchtung einen Photostrom, dessen Amplitude mit zunehmender Konzentration des Analyts bei Messung auf dem zugehörigen Detektionsort systematisch abnimmt. Sie folgt für beide Detektortypen einem vergleichbaren Verlauf über einen Detektionsbereich innerhalb einer Konzentrationsspanne von 0 bis 25 mM (c). Der Photostrom auf den jeweils nicht dafür sensibilisierten Bereichen ist dabei unabhängig von der Konzentration. Dies belegt die Machbarkeit der parallelen Detektion zweier Analyte mittels lediglich einer Sensorelektrode und ebnet damit den Weg für weiterführende Studien, die die Reproduzierbarkeit sichern sollen und insbesondere auf die Miniaturisierung der Strukturen abzielen. Eine große Herausforderung stellt dabei die geringe Amplitude des Photostroms dar, die bei der hier verwendeten Größe des Beleuchtungspunkts (etwa 2.5 mm im Durchmesser) bereits in der Größenordnung eines Nanoamperes oder geringer liegt, und sich nicht durch Erhöhung der Intensität kompensieren lässt, da diese die Sensoroberfläche zerstört.

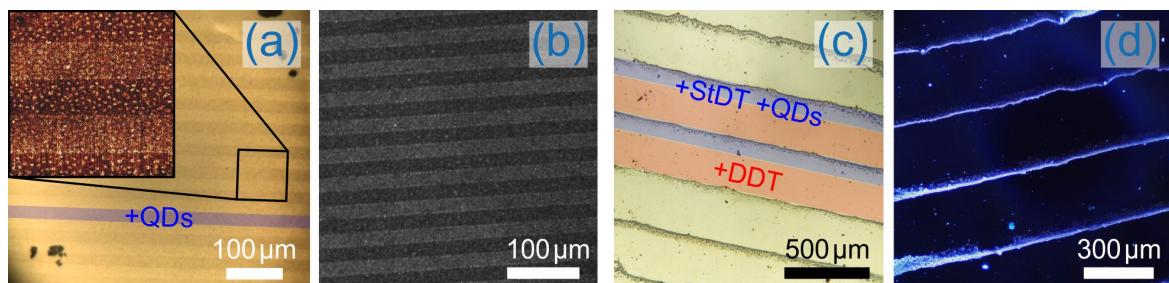
Überdies ist die Homogenität der lokal präparierten Detektorbereiche aktuell sehr gering, sodass leichte Variation des Ausleseorts über Verfahren des beleuchtenden Lasers bereits eine hohe Varianz im Messsignal zur Folge hat.

#### 4.3.5 Miniaturisierung: Mikrostrukturierung mittels $\mu$ CP

Die laterale Mikrostrukturierung eines lichtadressierbaren Biosensors ist aufgrund des schichtweisen Aufbaus in mehreren Ebenen möglich. Hierin werden Herangehensweisen und Ergebnisse hinsichtlich der gezielten Strukturierung der QD-Schicht diskutiert, ohne dass noch Enzyme involviert sind. Strukturen von NPs können entweder über deren lokale Aufbringung erzeugt werden oder durch Vorbereitung einer Linkerschicht, die lateral variierend terminiert ist und somit unterschiedlich attraktive Adsorptionsmöglichkeiten für NPs bzw. ihre organische Hülle bietet. Für beide Varianten eignet sich auf der Größenskala weniger Mikrometer der Mikrokontaktdruck ( $\mu$ CP) [22, 75, 76].

Hier wird zunächst von unspezifischen Bindungen auf Basis der Hydrophobizität Gebrauch gemacht, d. h. auf eine selektive Physisorption von Partikeln gezielt [194, 199], für die in der Vergangenheit bereits Photostrom nachgewiesen werden konnte [201, 211]. Strukturen von Nanokristallen können hierbei auf kleiner Skala und in dünnen Schichtdicken über AFM oder XPS nachgewiesen werden, dickere Strukturen mithilfe optischer Mikroskopie. Ein Mittelweg bildet die Detektion über die inhärente oder durch fluoreszente Marker in die Hülle eingebrachte Fluoreszenz.

Bei streifenweiser Modifizierung einer Goldoberfläche mit abwechselnd  $-OH$ - und  $-CH_3$ -terminierten Alkanthiolen lagern sich beispielsweise hydrophil ummantelte Nanopartikel präferentiell an die  $-OH$ -terminierten Bereiche an, wie in Abb. 4.10 zu sehen [115]. Kontrast entsteht sowohl unter dem optischen Mikroskop (a), als auch in der AFM (Inset), sowie bei Betrachtung der Fluoreszenz (b). Die Dicke der organischen Schicht und undefinierte Dicke der Adlage sind jedoch hinderlich für eine effektive Ladungsträgertransduktion.



**Abb. 4.10:** Anordnung von NPs auf Goldoberflächen, die mit streifenweise abwechselnd terminierten SAMs funktionalisiert sind. (a,b) Hydrophil funktionalisierte Au-NPs mit Fluoreszenzmarkierung auf abwechselnd hydrophober und -philer Struktur; (c,d) CdS-QDs mit hydrophober Hülle auf einer mit Methyl- (DDT) und Thiolgruppe (StDT) terminierten Oberfläche, nach Trocknen eines Tropfens ihrer Dispersion. Abbildungen erfolgten mit optischer (a,c), Rasterkraft- (Inset in (a)) und Fluoreszenzmikroskopie (b,d).

Beim Erzeugen von Strukturen mittels  $\mu$ CP aus dem aromatischen Stilbendithiol und QDs liegt eine große Herausforderung in dem dafür notwendigen organischen Lösemittel. Für Toluol z. B. zeigt das verwendete Stempelmateriale Polydimethylsiloxan (PDMS) eine starke Quellung [214]. Somit ist zum einen das Stempelmuster verzerrt, zum anderen wird das Material spröde und durch ungleichmäßiges Verdampfen des Lösemittels aus dem Stempel während des Druckprozesses verformt sich dieser geometrisch. Zur Erzeugung von  $-SH$ -terminierten Oberflächen kann daher so verfahren werden, dass Streifen von DDT gedruckt werden und die Probe daraufhin in eine StDT-Lösung eingelegt wird (*backfilling*). Es wurde beobachtet, dass sich aus Dispersion darauf aufgebraute CdS-QDs mit einer Hülle aus Oleinsäure beim Verdampfen des Lösemittels präferentiell auf den Dithiolstreifen anlagern (siehe Abb. 4.10 (c,d)). Die Stabilität der Schicht gegenüber Spülen weist auf die Ausbildung einer kovalenten Bindung hin, was vielversprechend für die Anwendung im Biosensor ist. Allerdings sind bisher die Größe des Bereichs sowie die Homogenität und Reproduzierbarkeit dieser Strukturen limitiert [116]. Die unvermittelte Herstellung von QD-Strukturen *via*  $\mu$ CP auf homogen oder strukturiert mit SAMs bedeckten Substraten, wie sie in der Literatur berichtet ist [77, 78] konnte in den hier durchgeführten Arbeiten indes nicht erfolgreich reproduziert werden [115, 116].

## 4.4 Zusammenfassung des Kapitels

In diesem Kapitel wurden verschiedene Fragestellungen adressiert, die aus dem Kontext eines lichtadressierbaren Multianalysensors abzuleiten sind. Kern stellte die bivalente Linkerschicht dar, die hier durch eine SAM aus Dithiolen realisiert wird. Ihre Ordnung und Stabilität ist wesentlich für die Immobilisierung von QDs, die im Sensordesign die nächste Schicht darstellen und im Weiteren im Hinblick auf die Stabilität ihrer Ligandenhülle untersucht wurden. Schließlich wurden eine Konzeptstudie zur Implementierung zweier Sensoren auf einer Elektrode präsentiert sowie Strukturierungsmöglichkeiten diskutiert.

Es stellte sich heraus, dass das verwendete  $\pi$ -konjugierte Molekül Stilbendithiol aus Immersion präpariert eine Monolage ausbildet, die lokal eine hohe Ordnung aufweist, auf größerer Skala allerdings von Defekten geprägt ist, was vermutlich durch das starre Rückgrat bedingt ist. Eingängige Untersuchungen mittels XPS und NEXAFS legten eine Anfälligkeit des Films gegenüber Luftkontakt offen. Zum einen begünstigt diese in Lösung und bei Filmbildung Disulfide, durch die die angestrebte Monolage mit weiteren Lagen von Molekülen modifiziert wird und keine definierte homogene Linkerschicht mehr darstellt. Zum anderen oxidieren Thiolgruppen, sodass sie weiteren Ankopplungen nicht mehr zur Verfügung stehen, zudem als Fallen für durch Licht generierte Ladungsträger fungieren. Dies limitiert die Anwendbarkeit im Sensor, mit dem aus wässriger Lösung Analyte detektiert werden sollen. Es wurden verschiedene nasschemische Präparationsmethoden herangezogen, um Gold mit StDT-SAMs zu funktionalisieren und Oxidationsprobleme zu umgehen. Sowohl Ausschluss von Wasser und Luft scheinen dabei unabdingbar, als auch ein Verzicht auf Behandlung mit Ultraschall zur Beschleunigung der Lösung des bei RT als Feststoff vorliegenden

StDT. Bei der chemischen Ankopplung an Gold ist vereinzelt eine Dissoziation von Molekülen zu beobachten, woraufhin Sulfide auf der Goldoberfläche zurückbleiben. Intensive Irradiation mit (weicher) Röntgenstrahlung führt zu einer Verbrückung von Rückgraten. In Kombination mit intensivem Heizen des Films formiert sich so ein Kohlenstoffnetzwerk, in dem Organo(di-)sulfide eingebaut sind.

Bei der Analyse der thermischen Stabilität aliphatischer Moleküle auf Au-NP-Oberflächen wurde eine leicht reduzierte Desorptionsenergie im Vergleich mit SAMs des selben Moleküls auf planaren Goldoberflächen festgestellt. Gleichzeitig erwies sich der Austausch der Liganden, die aus der ursprünglichen Synthese die Partikel umgeben, durch Alkanthiole als nicht vollständig. Darüber hinaus wurde gezeigt, dass intensive Aufreinigung der NP-Suspension von hoher Bedeutung ist, um den Anteil an Fremdmolekülen zu minimieren und Alterungsprozesse, die sich in Form von Interkalation zusätzlicher Moleküle äußert, zu verhindern.

Trotz erwähnter Herausforderungen und obwohl der exakte Prozess der Immobilisierung von QDs auf einer Dithiol-modifizierten Oberfläche nicht vollends nachvollzogen werden kann, zeigte sich im Laufe der hier präsentierten Studie die Anwendbarkeit der Komponenten im Design eines photoelektrochemischen Sensors für das Nukleotid Guanosinmonophosphat. Nach der Immobilisierung mehrerer Enzyme auf einer Elektrode konnte eine definiert konzentrationsabhängige Variation des Photostrom gemessen werden. In diesem Kontext ist allerdings zu beachten, dass sowohl das Substratmaterial als auch die verbrückende SAM mitunter ein eigenes Signal liefern, wie in begleitender Studie offengelegt wurde.

Zu guter Letzt konnte die prinzipielle Machbarkeit eines Multianalysensors demonstriert werden, indem auf einer Elektrode zwei bereits zuvor entwickelte Sensortypen vereint wurden, mit denen jeweils unabhängig aus einer Lösung Analyte detektiert werden konnten. Im Hinblick auf eine Steigerung der Reproduzierbarkeit und Zuverlässigkeit sowie Miniaturisierung bleiben allerdings noch einige Herausforderungen bestehen. Bisher konnten auf Ebene der QD-Schicht lediglich auf kleiner Skala sich regelmäßige periodische Strukturen generiert werden, vermittelt über eine SAM-Struktur.



# Schritt zurück: Zuordnung und Diskussion der NEXAFS-Resonanzen von ODT-SAMs auf Gold

In diesem Kapitel wird eine Studie zum Verständnis winkelaufgelöster NEXAFS-Spektren von Alkanthiol-SAMs auf Gold präsentiert, welche in einer Verfeinerung der Auswertemethodik zur Bestimmung der durchschnittlichen Molekülorientierung im Film mündet [26]. Dazu wird das prototypische System Octadekanthiol auf Gold betrachtet, das bekanntermaßen hochgeordnete Filme auf Au(111) ausbildet [22, 79, 80]. Auf Basis von DFT-Rechnungen können die Charakteristika experimenteller NEXAFS-Daten speziellen Gruppen von angeregten Übergängen zugeordnet werden, wodurch die Nichttrivialität der Spektren vor Augen geführt und eine präzise Auswertung ermöglicht wird. Die neu entwickelte Routine wird vergleichend auf ODT-SAMs auf Au(111) und polykristallinem Gold angewendet, was die Dualität zwischen nahezu perfektem Modellsystem und anwendungsnaher Forschung widerspiegelt. Sie erhebt dabei allerdings nicht den Anspruch eines vollständig ausgereiften Ansatzes, der für alle zukünftigen Auswertungen heranzuziehen ist.

## 5.1 Einleitung

Dicht gepackte SAMs von Alkanthiolen auf Gold weisen eine allgemein aufrechte molekulare Orientierung auf, wobei die molekulare Langachse zur Optimierung der intermolekularen Kräfte etwas gegenüber der Oberflächennormalen gekippt ist. Nimmt man als optimalen Abstand zwischen zwei Alkylketten  $4.6 \text{ \AA}$  und als Abstand der Bindungsplätze auf Au(111)  $5 \text{ \AA}$  an [20], so beläuft sich der Neigungswinkel (Tilt  $\alpha$ ) auf rund  $23^\circ$ . Die mittels verschiedener Techniken wie Infrarotspektroskopie (IRS), Röntgendiffraktometrie mit streifendem Einfall (GIXD), Ellipsometrie, STM und NEXAFS experimentell ermittelten Werte bewegen sich zwischen  $20^\circ$  und  $40^\circ$  und damit in einem breiten Fenster [20, 79, 80, 142, 215–221]. Üblicherweise wird der mittlere Tilt, den ATs in SAMs auf Goldoberflächen einnehmen, zusammenfassend mit etwa  $30^\circ$  beziffert [22, 24, 218]. Dabei fällt eine Abhängigkeit von der Kettenlänge, sofern vorhanden, klein aus [218, 221]. Der Grad der Streuung der Werte ist zum einen auf unterschiedliche Substratbeschaffenheit, zum anderen auf die verwendete Methodik zurückzuführen. Tendenziell wurden mit IR-Spektroskopie kleinere Winkel als mit GIXD ermittelt, während sie über NEXAFS wiederum leicht größer ausfielen.

Obgleich sie eine aufwendige Instrumentierung erfordert, stellt (C1s) NEXAFS eine elegante Methode zur Ermittlung der mittleren Molekülorientierung in einem organischen Dünnsfilm dar. Dabei kann bei  $\pi$ -konjugierten Molekülen mit ausgedehnten



$\pi$ -Systemen der lineare Dichroismus von Resonanzen ausgewertet werden, die sich im Spektrum mehrere Elektronenvolt unterhalb der Ionisationskante befinden, meist wenig überlappen und ein vernachlässigbares Untergrundsignal aufweisen. Durch die kollineare Orientierung zugehöriger  $\pi^*$ -Übergänge im Molekül, die senkrecht auf der Molekülebene stehen, stellt sich die Analyse hinsichtlich der Molekülorientierung unkompliziert dar, siehe auch Abschnitte 4.1 und 6.3. Erschwert wird sie lediglich unter Miteinbeziehung des Twists der Moleküle und des eingenommenen Packungsmotivs innerhalb der Einheitszelle [90, 134, 140]. Bei nicht-konjugierten, aliphatischen Systemen indes ist diese schlichte Analyse nicht möglich, da hier lediglich  $\sigma^*$ -Resonanzen vorliegen, die energetisch näher am Ionisationspotential liegen und nicht ohne Weiteres einem TDM innerhalb des Moleküls zuzuordnen sind. Da sich innerhalb der Alkylkette ausnahmslos C–C- und C–H-Bindungen finden, besteht der intuitive Ansatz darin, die Resonanzen Übergängen entlang der Bindungen, d. h.  $\sigma_{\text{C-C}}^*$  und  $\sigma_{\text{C-H}}^*$ , zuzuordnen und entsprechend aufzusummieren [142]. Schnell stellte sich allerdings heraus, dass dieses „Baukasten“-Modell („*building block*“ model) der Realität nicht genügt und stattdessen Zielzustände betrachtet werden müssen, die über das gesamte Molekül delokalisiert sind [215, 222–224]. So liegen die  $\sigma_{\text{C-C}}^*$ -Resonanzen nicht entlang C–C-Bindungen, sondern eher entlang der Kettenachse orientiert vor.

NEXAFS-Spektren von Alkanthiolen zeichnen sich durch eine intensive Resonanz bei etwa 288 eV, d. h. energetisch knapp unterhalb der Kante, sowie zwei breite Peaks um 292.5 und 302 eV, also oberhalb des IP, aus. Während Letztgenannte mit  $\sigma_{\text{C-C}}^*$ -Anregungen assoziiert werden, werden die zum Beitrag unterhalb der Kante zugehörigen Zielzustände üblicherweise Rydbergorbitalen zugeordnet, stark mischend mit unbesetzten antibindenden Valenzorbitalen ( $\sigma_{\text{C-H}}^*$ -Charakter) [223, 225]. Rydbergorbitale werden hierbei durch ihre hohe Hauptquantenzahl  $n$  definiert (je nach Einordnung  $n \geq 3$  [226] oder  $n \gg 10$  [227]), sind räumlich stark ausgedehnt und zeigen schmale Linienbreite im Absorptionsspektrum. Auf den außen liegenden Bahnen „sehen“ die Elektronen das Molekül als ein gesamtes attraktives Potential anstatt einzelner Bestandteile, was dem Orbital Wasserstoff-ähnliches Verhalten verleiht und zur Ausbildung einer Rydbergserie führt [227]. Valenzorbitale hingegen lassen sich als Linearkombination aus den C2s- und C2p- sowie H1s-Atomorbitalen beschreiben [223, 226]. Folglich erfolgt die Identifizierung der Zielzustände auf Basis der energetischen Lage, Größe und Knotenstruktur der Orbitale [223, 225].

Eine genaue Analyse hoch aufgelöster experimenteller sowie theoretischer Beschreibungen des ersten charakteristischen Signals im NEXAFS-Spektrum, der Einfachheit halber hier  $R^*$  genannt, lässt erkennen, dass es aus zahlreichen Subresonanzen besteht, die sich im Wesentlichen ihrer Symmetrie nach in zwei Gruppen einteilen lassen [222–225, 228, 229]. Die TDMs sind orthogonal zur molekularen Langachse orientiert, jedoch zusätzlich orthogonal zueinander, d. h. senkrecht und parallel zur CCC-Ebene, wie am Beispiel von  $n$ -Octan und  $n$ -C<sub>36</sub>H<sub>74</sub> gezeigt [225, 230, 231]. Die Trennung im experimentellen Spektrum ist nicht trivial, zumal ein Untergrundbeitrag durch die Nähe zur Kante angenommen werden muss. Bei der Auswertung des linearen Dichroismus hinsichtlich der durchschnittlichen Molekülorientierung in einer SAM wird somit häufig

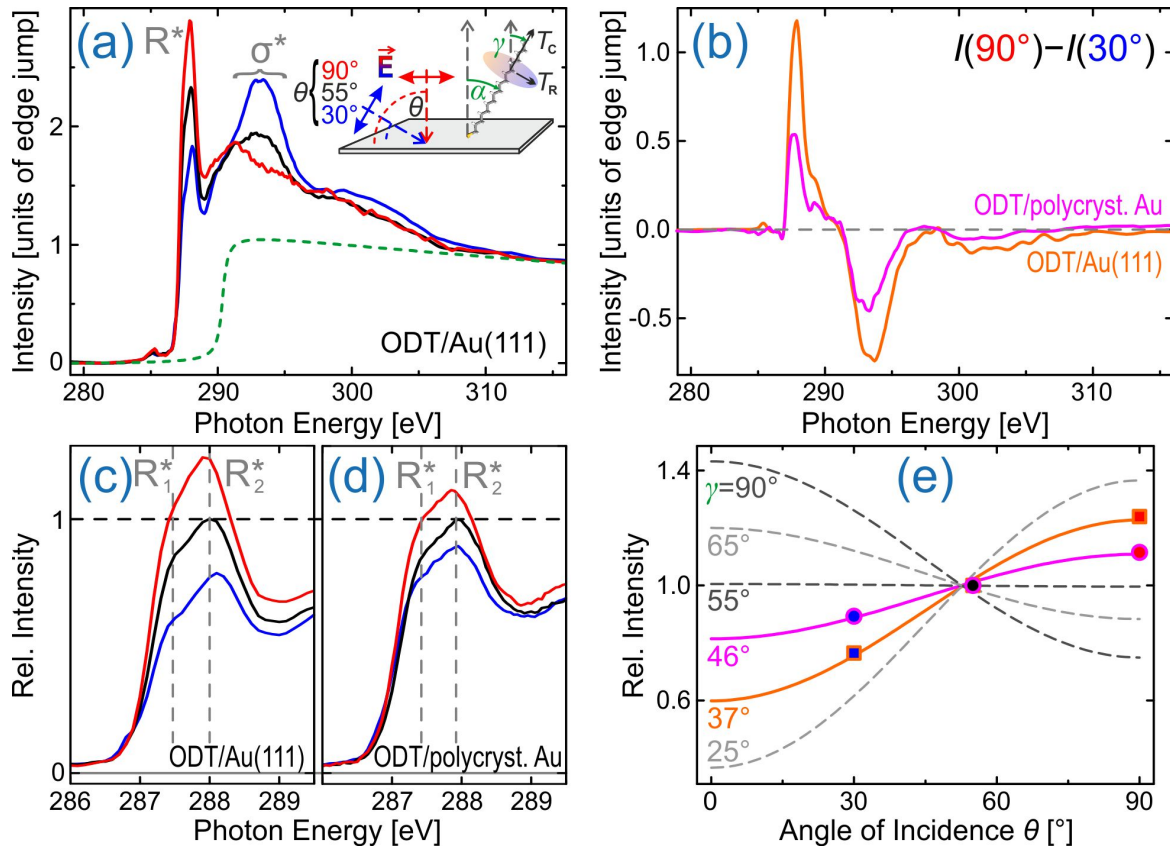
die gesamte  $R^*$ -Intensität herangezogen und die Gültigkeit des Orbitalebenen-Ansatzes (Gl. (3.5)) angenommen, in vielen Fällen ergänzt durch Auswertung der Intensität der  $\sigma_{C-C}^*$ -Resonanzen [48, 80, 142, 215, 222, 228]. Um der Unsicherheit des winkelunabhängigen Untergrundsignals zu entgehen, wird alternativ die Differenz zweier Spektren, die mit verschiedenem Einstrahlwinkel aufgezeichnet wurden, zur Bestimmung der Intensität eines Peaks herangezogen. Diese Methode erfordert für quantitative Aussagekraft allerdings Referenzdaten mit bekannter Molekülorientierung [48, 142, 215, 216].

Genannte Ansätze zur quantitativen Auswertung des linearen Dichroismus haben gemein, dass sie der genauen Orientierung der dem Spektrum zugrunde liegenden Übergänge nicht vollends Rechnung tragen, sondern viele TDMs verschiedener Symmetrie integriert betrachtet werden. Berücksichtigung der Signalaufspaltung und des Signalursprungs auf Basis hoch aufgelöster und theoretischer NEXAFS-Daten findet sich lediglich vereinzelt bei der Analyse definiert geordneter Alkanfilme [224, 225, 230, 231]. Darüber hinaus ist das Packungsmotiv der Moleküle innerhalb einer SAM miteinzubeziehen, das sich auf Basis von STM-, LEED- und IRS-Studien durch ein *Herringbone*-Arrangement der CCC-Ebenen beschreiben lässt [22, 62, 82]. Nachfolgende Betrachtungen haben das Ziel, eine Auswertemethodik zu entwickeln, die diese Aspekte möglichst genau abbildet.

## 5.2 Experimentelle Daten

In Abb. 5.1 sind die C1s NEXAFS-Daten für eine ODT-SAM auf Gold dargestellt. Daten unterschiedlicher Einstrahlwinkel  $\theta$  sind auf gemeinsame Stufenhöhe normiert. Die Nachkantenregion im Bereich  $> 315$  eV bildet etwa den Verlauf der in Teilbild (a) grün gestrichelt angedeuteten Kante ab. In dortigen Übersichtsspektren sind die typischen Charakteristika von Alkanthiol- und Alkanspektren erkennbar: Der scharfen separierten  $R^*$ -Resonanz unterhalb der Ionisationskante, die mit  $\sigma_{C-H}^*$ -Übergängen assoziiert ist, steht eine breite Resonanz oberhalb der Kante gegenüber, die typischerweise  $\sigma_{C-C}^*$  zugeordnet wird. Ihr Dichroismus verhält sich gegenläufig, vgl. auch Differenzspektrum in (b), was eine Zuordnung zu Übergängen entlang unterschiedlicher Richtung innerhalb der Moleküls unterstützt. Die maximale Intensität von  $R^*$  bei normalem Einfall spiegelt dabei eine aufrechte Orientierung der Alkylketten, d. h. einem Winkel zwischen Langachse und Oberflächennormaler kleiner als der magische Winkel, wider, wie es für dicht gepackte SAMs zu erwarten ist [22]. Auffällig ist überdies, dass das breite Maximum um 292.5 eV für verschiedene Einfallswinkel sich hinsichtlich seiner Position verschiebt. Dies ist damit zu begründen, dass sich hier eine Vielzahl nicht-kollinear zueinander orientierter Resonanzen befindet, wie weiter unten im Detail ausgeführt ist.

Ein genauerer Blick auf die führende Resonanz, wie in Abb. 5.1 (c) für ODT auf Au/Mica-Substrat und in (d) für Au/SiO<sub>2</sub> gegeben, offenbart eine Schulter im Peak, die auf die Anwesenheit mindestens zweier Subresonanzen schließen lässt (hier als  $R_1^*$  und  $R_2^*$  bezeichnet). Eine Separation dieser Art wurde bereits für Alkane beobachtet und beide Beiträge konnten in hochauflösenden Studien klar voneinander getrennt werden [224, 225, 228, 229]. Im Vergleich zwischen ODT-SAMs auf Au(111)- und polykristalliner

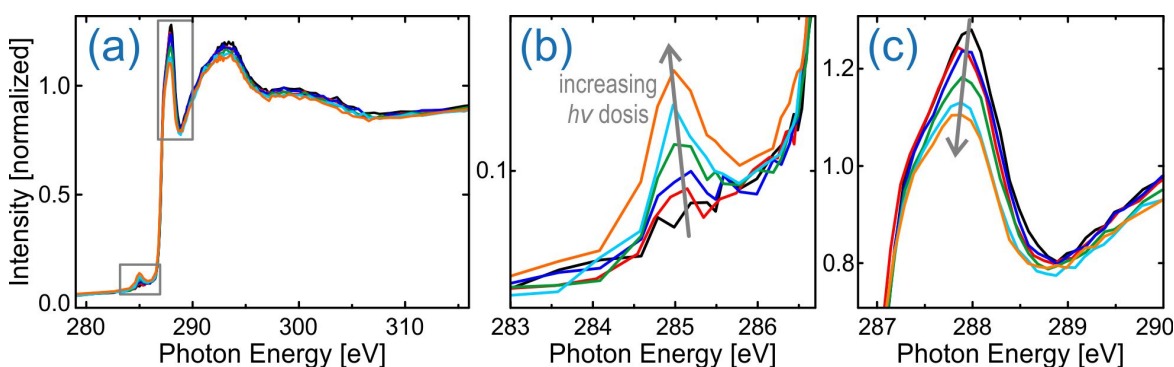


**Abb. 5.1:** (a) Übersichtsspektrum einer ODT-SAM auf Au(111) mit eingezeichnetem Kantenverlauf (grün gestrichelt), aufgezeichnet für verschiedene Anregungswinkel  $\theta$  (siehe Inset). (b) Differenz des  $\theta = 90^\circ$ - und  $30^\circ$ -Spektrums für ODT auf Au(111) (orange) und polykristallinem Goldsubstrat (magenta). (c,d) Ausschnitt aus Spektren von ODT-SAMs auf Au(111) (c) und polykristallinem Gold (d), normiert auf das Intensitätsmaximum der  $\theta = 55^\circ$ -Kurve (schwarz). (e) Aus (c,d) ermittelte  $R^*$ -Peak-Intensitäten (bei 288 eV) mit angepassten Dichroismuskurven mitsamt Referenzkurven.

Oberfläche ist festzustellen, dass der gemessene Dichroismus für Erste erheblich stärker ausfällt, was auf Filme höherer Qualität mit im Mittel aufrechter orientierten Molekülen hindeutet. Dies kann über die  $R^*$ -Peakhöhe in den bei verschiedenen Einfallswinkeln der Röntgenstrahlung,  $\theta$ , aufgezeichneten Spektren quantifiziert werden. Aufgrund der nicht-kollinear orientierten TDMs kann die Vektororbitalnäherung (Gl. (3.4)) nicht angewandt werden. In weit verbreiteter Strategie wird eine vier- oder höherzählige Symmetrie angenommen, nach der die orthogonal zur molekularen Langachse orientierten  $\sigma_{C-H}^*$ -Übergänge zu einer Ebene zusammengefasst werden können. Das Intensitätsverhalten entsprechender Beiträge für verschiedene  $\theta$  ist über Gl. (3.5) mit dem Winkel  $\gamma$  verknüpft, den die Normale der Ebene mit der Probennormalen einnimmt [47, 48]. Eine Anpassung der Theoriekurve an die experimentellen Daten (e) liefert hier im Fall von ODT auf Au(111)  $37^\circ$ . Für ODT auf polykristallinem Gold gelangt man zu  $\gamma = 46^\circ$ . Diese Werte entsprechen aufgrund der Geometrie dem Neigungswinkel der molekularen Langachse  $\alpha$ , stellen allerdings lediglich ein grobes Maß für den tatsächlichen Winkel dar, da weder die Aufspaltung der  $R^*$ -Resonanz, noch die Orientierung der einzelnen TDMs innerhalb des Moleküls berücksichtigt wurde, welche sich für die beiden Subresonanzen  $R_1^*$  und  $R_2^*$  womöglich unterscheidet. Überdies geht gewählter Ansatz von keiner präferierten

Drehung der Moleküle (Twist) aus. Ehe der Einfluss dieser Aspekte auf das Verhalten des Dichroismus auf Basis DFT-basierter Rechnungen abgeschätzt wird, soll der Blick im Folgenden zunächst auf den kleinen Beitrag gerichtet werden, den die Signatur um 285 eV, d. h. energetisch unterhalb der prominenten Doppelresonanz, aufweist. In dieser Region spiegeln sich  $\pi^*$ -Übergänge  $\pi$ -konjugierter Systeme, nicht jedoch Übergänge innerhalb aliphatischer Moleküle wie ODT wider [134]. Als Ursache des Signals, das auch in C1s-Spektren anderer aliphatischer Systeme beobachtet wird, werden C=C-Bindungen angeführt, die nach Abspaltung von Wasserstoff innerhalb von Kohlenwasserstoffketten zwischen Molekülen entstehen. Der Prozess wird durch andauernde Röntgenstrahlung induziert bzw. die Sekundärelektronen, die dadurch vom Substrat emittiert werden [132, 133, 172, 224, 232].

Der Effekt des Strahlenschadens lässt sich durch Aufzeichnung mehrerer dicht aufeinanderfolgender Spektren an gleicher Probenstelle demonstrieren. Entsprechende Daten sind in Abb. 5.2 präsentiert, wobei Transmission und Untergrund hier nicht mit einberechnet wurden und ein vergleichsweise hohes Rauschlevel auf eine reduzierte Integrationszeit zurückzuführen ist (500 ms je Datenpunkt gegenüber 1000 ms für Daten in Abb. 5.1). Die Integrationszeit wurde reduziert, um stattfindende Veränderungsprozesse mit hoher zeitlicher Auflösung mitverfolgen zu können. Im Laufe der Messungen bleibt der Charakter der Signatur des ODT erhalten (a), allerdings nimmt die Intensität repräsentativer Resonanzen mit fortschreitender Bestrahlungsdauer ab, wie an der prominenten  $R^*$ -Resonanz (c), aber auch den breiten Komponenten oberhalb des IP deutlich zu beobachten ist. Dies impliziert Moleküldesorption von der Oberfläche und Umformungsprozesse, deren Stattdfinden weiter durch die Ausbildung und Entwicklung des  $\pi^*$ -Beitrags um 285 eV charakterisiert wird (b). Allerdings ist hier bereits ohne merkliche Bestrahlung (schwarze Kurve) Intensität vorzufinden, was eine weitere Ursache vermuten lässt.



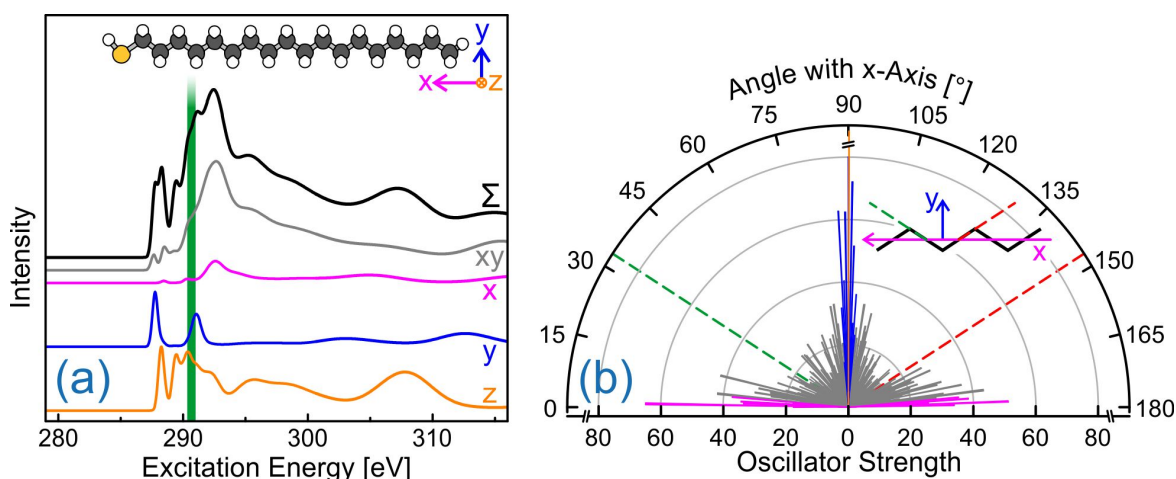
**Abb. 5.2:** Serie von C1s NEXAFS-Spektren von ODT auf Au/Mica in (a) Übersicht und (b,c) Ausschnitten. Die Daten wurden nacheinander an gleicher Probenstelle aufgezeichnet ( $\theta = 55^\circ$ , RT) und sind ohne Miteinberechnung des Substrat- und Untergrundsignals gezeigt.

Auf Basis der Strahlparameter der verwendeten Beamline und eingesetzten Monochromatorgitters [135] lässt sich ein mittlerer Photonenfluss von minütlich etwa  $3.3 \cdot 10^{12}$  Photonen auf die beleuchtete Fläche abschätzen. Integriert über eine Messdauer von

40 min, die zwischen initialer (schwarz) und finaler Messung (orange) liegt, und unter Berücksichtigung der Größe effektiv bestrahlter Fläche ergibt sich eine Dosis von ca.  $2 \cdot 10^{16}$  Photonen/cm<sup>2</sup>. Die dadurch bewirkte Veränderung der NEXAFS-Signatur liegt somit in vergleichbarem Umfang wie für Hexadecanthiol-SAMs ( $n = 16$ ) [232].

## 5.3 Simulation der NEXAFS-Spektren

Um die der NEXAFS-Signatur zugrunde liegenden Resonanzen zu identifizieren und die Orientierung zugehöriger Übergangsdipolmomente zu bestimmen, wurden mit präzisen StoBe-Rechnungen für ein freies ODT-Molekül die C1s-Übergänge in unbesetzte molekulare Zustände berechnet. Dabei müssen Anregungen für jedes Kohlenstoffatom innerhalb des Moleküls ( $C_i$ ) individuell betrachtet werden, da die Anregungszentren keine symmetrische Äquivalenz aufweisen. Lediglich für die C–H-Übergänge kann die Spiegelsymmetrie an der CCC-Ebene ausgenutzt werden, um den Rechenaufwand zu reduzieren. Zur Simulation des NEXAFS-Spektrums des freien Moleküls werden die Vielzahl berechneten Übergänge jeweils als Gauß-Funktionen bei entsprechender Energie und gewichtet mit ihrer Oszillatorstärke repräsentiert und aufaddiert. Das Resultat ist in Abb. 5.3 (a) zu sehen (schwarze Kurve) und ist mit einem experimentellen Spektrum, das bei dem magischen Winkel  $\theta_m$  aufgezeichnet wurde (hier bei 55°), zu vergleichen (siehe Abb. 5.1 (a)). Man erkennt, dass die wesentlichen Merkmale des experimentellen Spektrums abgebildet sind, insbesondere die Doppelspitze ( $R^*$ ) vor dem IP (grüner Balken) und der breite dominante Beitrag kurz darüber ( $\sigma^*$ ), die mit etwa 288.2 bzw. 293 eV um lediglich 0.2 eV vom Experiment abweichen. Derart gute Übereinstimmung wird mit dieser Art von Rechnungen regelmäßig erreicht, was



**Abb. 5.3:** (a) Berechnetes C1s NEXAFS-Spektrum für freies ODT-Molekül (schwarz), aufgespalten in Subspektren mit TDMs, die entlang der wie im Inset definierten molekularen x-, y- und z-Achse orientiert sind (magenta, blau, orange,  $\pm 5^\circ$  Toleranz), und mit TDMs innerhalb der xy-Ebene, die keiner Hauptachse zuzuordnen sind (grau); der Übersichtlichkeit halber vertikal verschoben. Berechnete IPs sind grün dargestellt. (b) Verteilung der Winkel, den die berechneten TDMs mit der x-Achse einnehmen (Farbcode nach Achsenzuordnung), wobei die Oszillatorstärke im Bereich zwischen 270 und 330 eV in  $1^\circ$ -Fenstern aufaddiert wurde. Die Richtungen der C–C-Bindungen sind durch gestrichelte Linien markiert, vgl. im Inset skizzierte Alkylkette.



auf die Bestimmung der Energien relativ zur Grundzustandsenergie statt als absolute Werte zurückzuführen ist [147]. Dabei ist zu beachten, dass die Ionisationskante im simulierten Spektrum nicht hinzuaddiert ist. Oberhalb des IP nimmt mit energetisch höher liegenden Zielzuständen die Zuverlässigkeit der Rechnung ab, insbesondere hinsichtlich der berechneten Oszillatorstärke [148]. Zusätzlich entstehen unphysikalische artifizielle Beiträge, die in der Regel allerdings in ihrer Stärke vernachlässigbar sind. Die energetische Reihenfolge, Orientierung sowie der Charakter der ermittelten Übergänge sind indes korrekt und liefern die Grundlage für das Verständnis der experimentell gewonnenen Daten.

Zusätzlich zeigt Abb. 5.3 (a) polarisationsaufgelöste Spektren, d. h. eine Zerlegung des Gesamtspektrums in Beiträge, die auf Anregungen entlang der Achsen im kartesischen Koordinatensystem des Moleküls zurückzuführen sind, im Inset definiert. Sie zeigen große Ähnlichkeit zu richtungsabhängig durchgeführten Messungen an *n*-Octan auf Cu(110)-Oberflächen, auf denen das Molekül sich in definiert liegender Konfiguration anordnet [225]. Bei der Zerlegung in Teilspektren fällt der wesentliche Anteil der Übergänge auf, die innerhalb der CCC-Ebene (*xy*) des Moleküls orientiert sind (graue Kurve). Man ist schnell versucht, diese dem „Baukasten“-Modell entsprechend als Anregungen entlang der C–C-Bindungen zu interpretieren. Ein Blick auf die Verteilung der Resonanzrichtungen (Abb. 5.3 (b)) belegt diese Annahme allerdings nicht. Hier sind die Orientierungen der Resonanzen über den Winkel, den sie mit der molekularen Langachse (*x*) einschließen, definiert und als Polarhistogramm dargestellt, integriert in 1°-Schritten. Man erkennt ein Kontinuum von Winkeln, ohne Schwerpunkt bei 33° und 147° (grün und rot angedeutet), was die Richtung der C–C-Bindungen wiedergibt. Es handelt sich demnach um Beiträge durch Zielzustände gemischten  $\sigma_{C-C}^*$ - und  $\sigma_{C-H}^*$ -Charakters. Ungemischten Charakters hingegen sind Beiträge entlang der Hauptachsen, hier diesen innerhalb eines Toleranzfensters von  $\pm 5^\circ$  zugeordnet. Anregungen entlang der *z*-Achse (orange), d. h. senkrecht zur CCC-Ebene, die den zweitgrößten Anteil am Gesamtspektrum ausmachen, werden mit  $\sigma_{C-H}^*$ -artigen Übergängen assoziiert, genauso die weniger vertretenen *y*-Resonanzen (blau) innerhalb der Molekülebene. TDMs entlang der molekularen Langachse (*x*, magenta) sind hingegen  $\sigma_{C-C}^*$ -artigen Charakters, wobei zur Beschreibung der Orbitale alle C–C-Bindungen Beachtung finden müssen (genauere Analyse in Abschnitt 5.3.3).

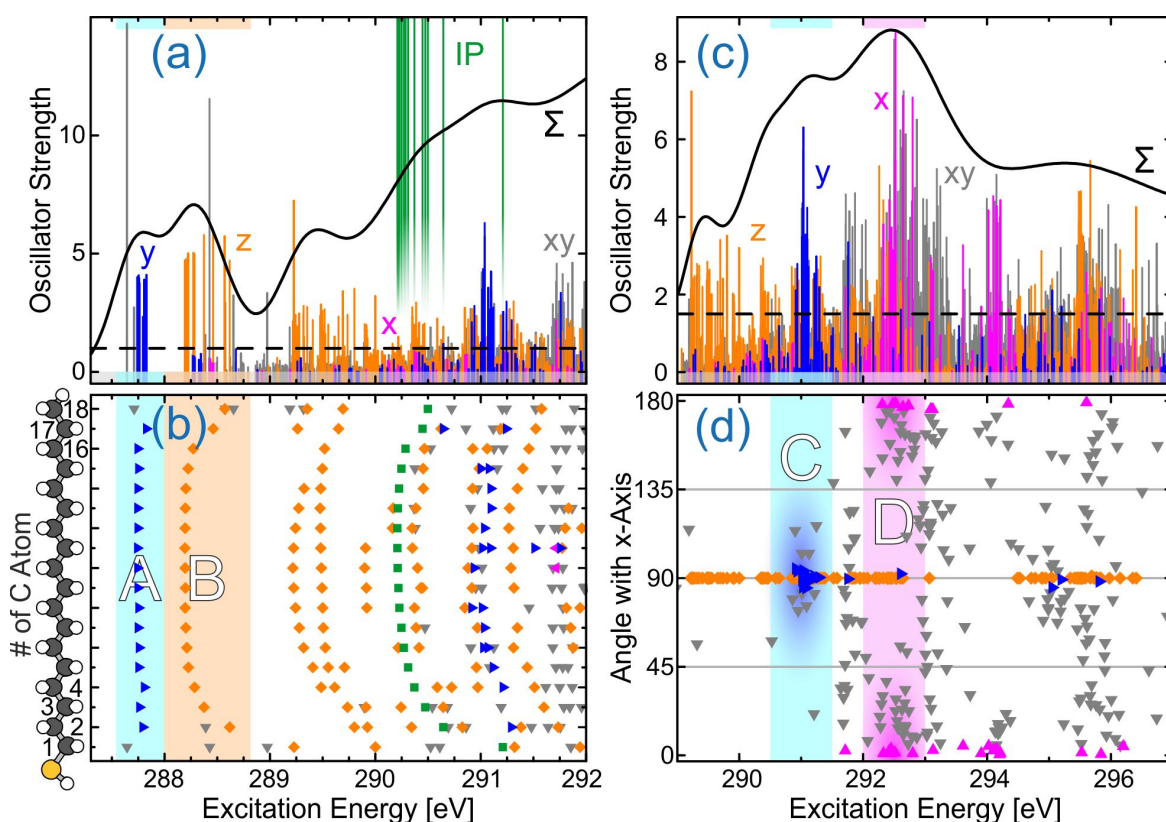
Diese Analyse zeigt erneut, dass das „Baukasten“-Modell nicht zur Beschreibung von NEXAFS-Daten genügt, sondern Zielzustände, die über das gesamte Molekül delokalisiert sind, miteinzubeziehen sind [222, 224].

### 5.3.1 Unterhalb des Ionisationspotentials

Bei Betrachtung der polarisationsaufgelösten Spektren in Abb. 5.3 (a) ist zu erkennen, dass sich der Doppelpeak unterhalb des IP (grün), im Experiment als  $R_1^*$  und  $R_2^*$  bezeichnet, als Superposition zweier energetisch leicht versetzter Resonanzen mit *y*- und *z*-Symmetrie beschreiben lässt ( $R_y^*$  und  $R_z^*$ ). Eine genauere Analyse der simulierten Daten zeigt, dass diese sich jeweils aus mehreren energetisch leicht verschobenen Subresonanzen zusammensetzen (Abb. 5.4 (a)). Diese Variation bewegt sich innerhalb



eines schmalen Fensters, sodass sich bei noch überschaubarer Anzahl an Linien zwei mehr oder weniger isolierte Gruppen ausmachen lassen (Regionen A und B in (b)), wohingegen sich mit zunehmender Energie zügig ein Quasi-Kontinuum an Zuständen einstellt. In ihrem gewichteten Mittel sind sie um etwa 0.5 eV voneinander getrennt, was mit den experimentellen Beobachtungen, die diese Gruppen lediglich als Peak mit Schulter auflösen, in Einklang steht (siehe Abb. 5.1). Auch hinsichtlich des Intensitätsverhältnisses  $I(R_y^*)/I(R_z^*)$  zeigen berechnete und experimentelle Daten mit 0.88 (gegenüber 0.87) Übereinstimmung. Derartige Aufspaltung wurde zuvor für Alkane beobachtet und berechnet [224, 225], bei z. B. *n*-Octan mit leichter Abweichung in Separation (0.65 eV) und Intensitätsverhältnis (0.8) [225].



**Abb. 5.4:** (a,c) Berechnetes C1s NEXAFS-Spektrum in ausgewähltem Energiebereich (schwarze Kurve) mit Darstellung von allen darunter liegenden Subresonanzen mit ihrer jeweiligen energetischen Position und Oszillatorstärke, entsprechend zugehöriger TDM-Orientierung gefärbt (siehe Abb. 5.3); dazu die IPs (grün). (b) Darstellung der Energie von Anregungen mit Oszillatorstärke >1 (schwarz gestrichelte Linie in (a)) und den IPs, aufgeschlüsselt nach zugehörigen Anregungszentren im ODT-Molekül. (d) Beiträge mit Oszillatorstärke >1.5 (schwarz gestrichelt in (c)) mit dem Winkel, den die zugehörigen TDMs mit der x-Achse des Moleküls einschließen.

Bei einem Blick auf die Energien der Subresonanzen und des IP in Abhängigkeit von der Position des jeweils angeregten Kohlenstoffzentrums im Molekül (Abb. 5.4 (b)) zeigt sich eine systematische Abweichung der Werte für die Pole des Moleküls von denen des Innern. Die Elektronenaffinität der Thiolgruppe bewirkt eine Erhöhung der C1s-Elektronenbindungsenergie sowie eine Variation der Zielzustände im benachbarten C<sub>1</sub>. Analog hat das Fehlen eines Kohlenstoffnachbars einen Einfluss auf das Zentralatom der terminierenden Methylgruppe C<sub>18</sub>. Dieser Einfluss der chemischen Umgebung auf die

Bindungsenergie der Elektronen setzt sich über wenige Methyleinheiten des gesättigten Kohlenwasserstoffs fort und ist als chemische Verschiebung (*chemical shift*) bekannt. Folglich repräsentiert nur der innere Bereich der Kette, etwa von C<sub>6</sub> bis C<sub>14</sub>, eine unendlich lange Alkankette, was vermutlich die Abweichungen der Resultate von Beschreibungen von kürzeren Alkanen und Alkanthiolen, wie beispielsweise *n*-Octan [225], *n*-Hexan(thiol) [228], Neopentan [229] und Propan [223], erklärt.

Neben der chemischen Verschiebung der Übergangsenergien bewirken die Endgruppen die Entstehung zusätzlicher Resonanzen im Bereich der R<sub>y</sub><sup>\*</sup>- und R<sub>z</sub><sup>\*</sup>-Resonanzen, die gemischter xy-Polarisation zuzuordnen sind (graue Balken in Abb. 5.4 (a)). Explorative Rechnungen zur Modellierung der Thiolanbindung an das Goldsubstrat, was durch Ankopplung eines kleinen Goldclusters an die Thioleinheit realisiert wurde, zeigen, dass die C<sub>1</sub>-assoziierten xy-artigen Resonanzen in diesem Bereich an Intensität verlieren, während neue Linien im Bereich von 286 eV entstehen – also knapp oberhalb der Energie, bei der im Experiment ein Beitrag beobachtet wird, der gewöhnlich auf Strahlenschaden zurückgeführt wird. Weitergehende Rechnungen dieser Art könnten somit eine alternative Erklärung für dessen unvermeidliches Auftreten liefern.

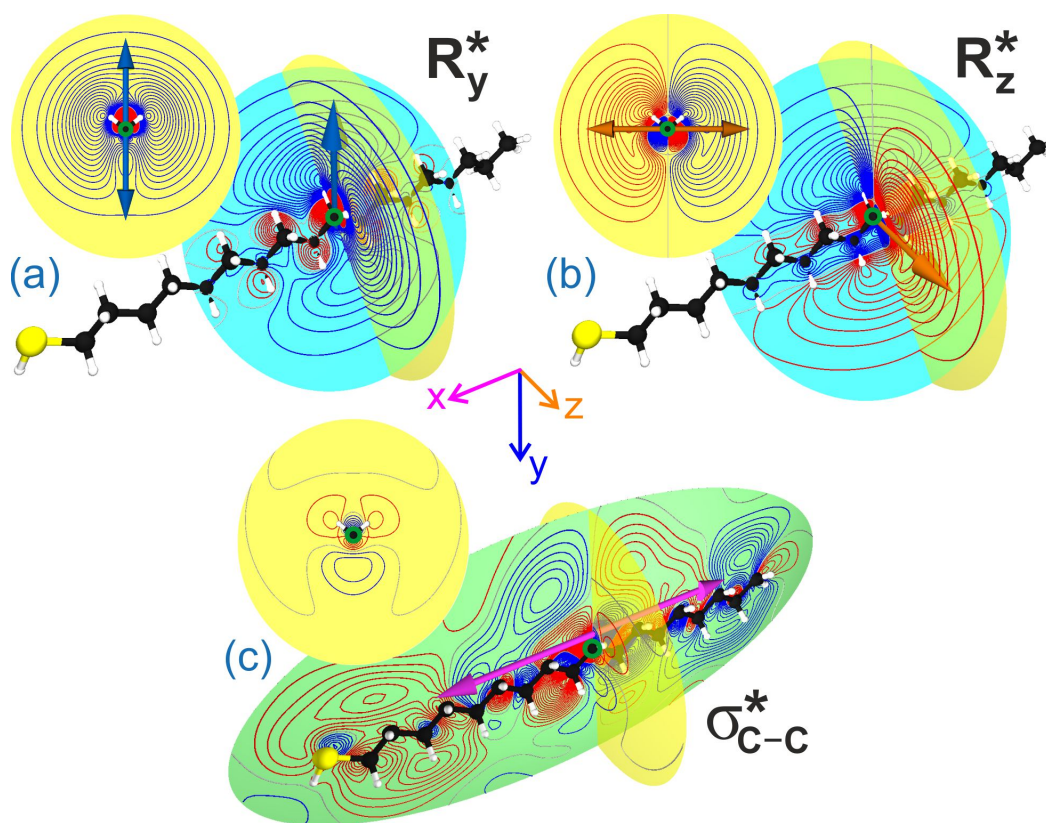
### 5.3.2 Oberhalb des Ionisationspotentials

Im Bereich um und oberhalb des IP liegt ein Quasi-Kontinuum unbesetzter Zielzustände vor, wie Abb. 5.4 (c) eindrücklich zeigt. Aufgrund der kurzen Lebensdauer von Übergängen in diese Zustände erscheinen sie im NEXAFS-Spektrum als breite Resonanzen, die eine Auflösung einzelner Komponenten oder kaum separierter Gruppen unmöglich macht. Trotz abnehmender Präzision der DFT-Rechnungen mit zunehmender Energie findet man übereinstimmend mit den experimentellen Daten Beiträge hoher Oszillatorstärke im Bereich um etwa 293 eV. Diese lassen sich entsprechend der Orientierung der zugehörigen Übergangsdipolmomente gruppieren. Man sieht, dass sich bei 291 eV und um 292.5 eV, in Fenstern von jeweils etwa 1 eV Breite, Gruppen unterschiedlichen Charakters aus dem Kontinuum abheben, nämlich y- und x/xy-gerichtet (Regionen C und D). Innerhalb dieser Bereiche zeigen sich die in der xy-Ebene orientierten Resonanzen nicht isotrop oder gegenläufig. Stattdessen weisen sie eine klare Tendenz hin zu den Achsen des molekularen Koordinatensystems auf, wie aus der Verteilung der Winkel, die sie mit der x-Achse einnehmen, hervorgeht (d). Damit verstärken sie den in diesem Bereich beobachteten Trend.

### 5.3.3 Analyse des Orbitalcharakters

Bisher wurden die markanten Resonanzen vor dem IP der Literatur nach als Rydbergresonanzen bezeichnet (R<sup>\*</sup>). Eine Visualisierung der Elektronendichte von Zuständen in Form von Orbitalbildern soll nun diese Zuordnung bestätigen.

Charakteristische Zielzustandsorbitale für R<sub>y</sub><sup>\*</sup>- und R<sub>z</sub><sup>\*</sup>-Resonanzen sind in Abb. 5.5 (a) und (b) dargestellt, konkret für Übergänge von der K-Schale in das niedrigste und zweitniedrigste Molekülorbital (LUMO bei etwa 287.7 eV und LUMO+1 bei 288.2 eV) für Anregungen im Atom C<sub>10</sub>, das sich in der Mitte der Alkankette befindet und somit keinen



**Abb. 5.5:** Visualisierung des (a) LUMO und (b) LUMO+1 von ODT, die die Zielzustände der  $R_y^*$ - und  $R_z^*$ -Resonanzen repräsentieren, sowie ein höher angeregter Zustand, der charakteristisch für  $\sigma_{C-C}^*$ -Resonanzen ist. Alle Orbitale beschreiben Anregungen des Kohlenstoffatoms  $C_{10}$ , durch den grünen Ring hervorgehoben. Die 2D-Elektronendichte ist für verschiedene Schnittebenen dargestellt: Ebene, die von zwei gegenüberliegenden Wasserstoffatomen aufgespannt wird (türkis), xy-Ebene (grün) und Ebene, die parallel der yz-Ebene durch das Anregungszentrum verläuft (gelb). Letzte ist für jeden 3D-Plot im Detail oben links dargestellt. Pfeile markieren die Richtung des jeweilig assoziierten TDMs.

Einfluss der Endgruppen erwarten lässt. Man erkennt, dass die Elektronendichte um das Ionisationszentrum lokalisiert und nahezu sphärisch verteilt ist, wobei sie die radiale Ausdehnung des Moleküls überschreitet. Diese Eigenschaften sind charakteristisch für Rydbergorbitale. Die Wellenfunktionen der Zielzustände, angedeutet durch die gefärbten Konturlinien der Elektronendichte (rot und blau) in Schnitten durch die yz-Ebene (gelbe Scheiben), weisen einen Knoten in den C–H-Bindungen auf, der den antibindenden  $\sigma_{C-H}^*$ -Charakter der Orbitale offenbart. Zusätzlich erlaubt sie eine klare Zuordnung der Richtung des Übergangsdipolmoments, jeweils durch Pfeile markiert, nämlich entlang der y- (a) und z-Richtung (b). Auf Basis der Ausdehnung und Knotenebenen der Orbitale können die Resonanzen  $R_y^*$  und  $R_z^*$  zusammenfassend Übergängen in Zielzustände gemischten Rydberg/Valenz-Charakters zugeordnet werden. Dies deckt sich mit früheren Interpretationen, wenngleich es an einer eindeutigen Definition des Orbitalcharakters mangelt [183, 223, 225, 233]. Trotz der weiten Ausdehnung wird der Rydbergcharakter in kondensierter Phase nicht vollständig unterbunden [224, 225, 229, 234], folglich ist dies auch in dicht gepackter SAM nicht zu erwarten.

Das in Abb. 5.5 (c) dargestellte Orbital repräsentiert den Übergang vom  $C_{10}1s$ -Niveau in ein hoch angeregtes Molekülorbital. Er besitzt in diesem Beispiel eine Anregungsenergie

von 292.5 eV und liegt damit in einem Bereich oberhalb der Ionisationsschwelle, der gemeinhin  $\sigma_{\text{C-C}}^*$ -Anregungen zugeordnet wird. In der Tat sind in der dargestellten Wellenfunktion Knoten in den C–C-Bindungen erkennbar (xy-Ebene durch grüne Ellipse markiert), die einen antibindenden  $\sigma_{\text{C-C}}^*$ -Charakter belegen. Das Orbital erstreckt sich über die gesamte Moleküllänge, die radiale Ausdehnung fällt hingegen wesentlich geringer aus als für obige Orbitale (yz-Schnitt in gleicher Skalierung dargestellt). Vielmehr ist sie vergleichbar mit der Größe typischer  $\pi^*$ -Zustände, wie sie in  $\pi$ -konjugierten Systemen vorliegen [134, 147].

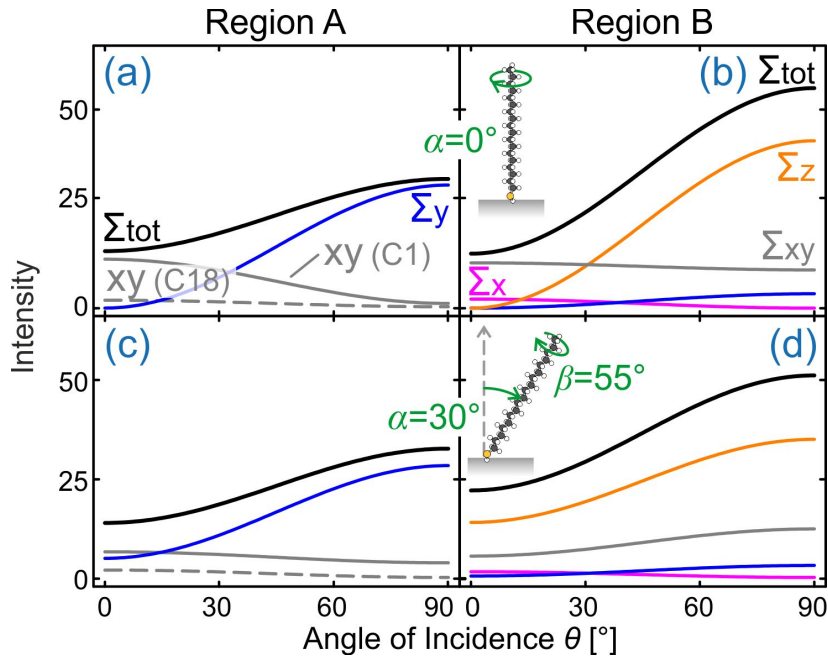
## 5.4 Modellierung des Dichroismus

Durch die Berechnung der TDMs als Vektoren und somit der Kenntnis der Orientierungen, die den einzelnen Linien im Spektrum zugrunde liegen, ist das Rüstzeug vorhanden, um die Oszillatorstärke in Abhängigkeit der Anregungsrichtung zu berechnen. Hierbei können beliebige Geometrien des Moleküls simuliert werden. In diesem Fall sind sie relativ zu einer gedachten Substratoberfläche formuliert, während die Definition des Röntgenlicht-Einfallswinkels  $\theta$  als Winkel zwischen der Ausbreitungsrichtung des polarisierten Lichts und der Probenoberfläche beibehalten wird.

In der Analyse werden nur die ersten beiden Resonanzen der C1s NEXAFS-Signatur betrachtet,  $R_y^*$  und  $R_z^*$ , da sie unterhalb der Ionisationskante liegen, was sie experimentell ohne größeres Untergrundsignal zugänglich und theoretisch zuverlässig zu berechnen macht. Sie sind durch die Summe aller Subresonanzen im entsprechenden Energiefenster repräsentiert (Bereiche A und B in Abb. 5.4 (b)). Die Subresonanzen werden dabei allerdings nicht in einer Ebene zusammengefasst, sondern es wird individuell eine Dichroismuskurve simuliert, d. h. die Intensität in Abhängigkeit der zugehörigen TDM-Orientierung ( $\alpha$ , bezogen auf Oberflächennormale) und des Einfallswinkels  $\theta$  mittels Gl. (3.4) dargestellt. Gewichtet mit der jeweiligen Oszillatorstärke beschreibt die Summe dieser Funktionen das theoretische Winkelverhalten der Gesamtresonanz ( $\Sigma_{\text{tot}}$ ). In den in Abb. 5.6 präsentierten Kurven sind die berechneten Verläufe für die TDM-Orientierungen entlang der Hauptachsen zusammengefasst dargestellt ( $\Sigma_{x,y,z}$ ). Aufgrund der besonderen Bedeutung der Endgruppenzustände sind die xy-Beiträge (grau) für Region A für beide terminierende C-Atome separat eingezeichnet ( $C_1$ , durchgezogen, und  $C_{18}$ , gestrichelt).

Die obere Zeile (a,b) in Abb. 5.6 zeigt die modellierten Dichroismuskurven für den Energiebereich A (a) und B (b) für ein senkrecht auf einer (imaginären) Oberfläche stehendes Molekül, d. h. für den Tiltwinkel  $\alpha = 0^\circ$ . In dieser Geometrie ist die Langachse des Moleküls (x) mit der Substratnormalen zu identifizieren, die  $R_{y,i}^*$ - und  $R_{z,i}^*$ -Subresonanzen sind parallel zur Oberfläche orientiert, wobei aufgrund der azimuthalen Mittelung eine Verdrehung des Moleküls um seine Langachse (Twist) keinen Einfluss hat. Folglich werden y- und z-polarisierte Übergänge bei streifendem Einfall minimal angeregt, während normaler Lichteinfall ( $\theta = 90^\circ$ ) zu maximaler Intensität führt. Allerdings befinden sich in den betrachteten Energiefenstern laut den Berechnungen nicht ausschließlich Linien,





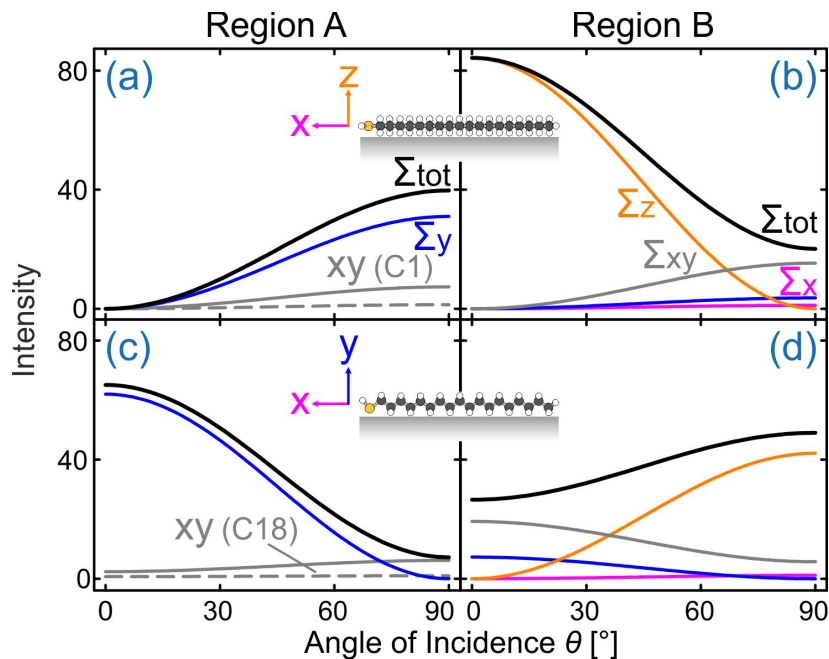
**Abb. 5.6:** Simulierte Dichroismuskurven für die ersten beiden C1s NEXAFS-Resonanzen von ODT, in den in Abb. 5.4 definierten Energiefenstern A (linke Spalte) und B (rechts) gelegen, für zwei Molekülorientierung: (a,b) Senkrecht stehend (Tilt  $\alpha = 0^\circ$ ), (c,d) geneigt um  $30^\circ$  und verdreht um  $\beta = 55^\circ$ . Die Kurven sind nach den verschiedenen Polarisationen bzgl. der molekularen Achsen getrennt dargestellt (in Abb. 5.3 definiert).

die TDMs, die entlang dieser beider Richtungen orientiert sind, zuzuordnen sind. So bewirkt beispielsweise der elektronische Einfluss auf die randständigen Kohlenstoffatome der Alkankette des Moleküls zusätzliche Resonanzen im Energiefenster der nominellen  $R_y^*$ -Resonanz, die mit xy-orientierten Übergängen zu assoziieren sind und einen gegenläufigen Dichroismus aufweisen. In der Summe führt das zu einem abgeschwächten Dichroismus, wie er ohne Auflösung der einzelnen Subresonanzen aus experimentellen Spektren ermittelt werden würde. Quantitativ ausgewertet liefert dies unausweichlich eine systematische Überschätzung der Molekülneigung. Dieser Effekt lässt sich verdeutlichen, wenn man beispielhaft die Orbitalebene-Näherung auf die summierten Dichroismuskurven  $\Sigma_{\text{tot}}$  anwendet. Man erhält einen Tilt von  $\gamma = \alpha \approx 37.0^\circ$  für A und  $28.0^\circ$  für Region B, während eine Betrachtung der dominierenden Teilintensitäten  $\Sigma_y$  (für A)  $\gamma \approx 2^\circ$  (Abweichung von  $0^\circ$  aufgrund der nicht-perfekten Orientierung entlang der y-Achse) und  $\Sigma_z$  (für B) den intendierten Winkel von  $0^\circ$  liefert. Beide Bereiche zusammenfassend, wie es eingangs der auf die Messergebnisse angewandten Strategie entspräche (vgl. Abschnitt 5.2), ergibt sich ein dazwischenliegender Wert ( $\alpha \approx 31.7^\circ$ ).

Ein weiteres Beispiel beschreibt einen weitaus realistischeren Fall, nämlich eine initiale  $30^\circ$ -Neigung des Moleküls von der Oberflächennormalen. Diese bewirkt eine Aufhebung der Rotationssymmetrie um die molekulare Langachse, weshalb zur vollständigen Beschreibung der Twist definiert werden muss. Hier wird ein Winkel von  $\beta = 55^\circ$  angenommen, womit Werte Verwendung finden, die typischerweise für Alkanthiole auf Au(111) berichtet werden [22, 24]. Während bedingt durch die Spiegelsymmetrie des Moleküls hinsichtlich der CCC-Ebene die Richtung des Twists irrelevant ist, sowie die Neigungsrichtung  $\chi$  durch die azimuthale Unabhängigkeit des Dichroismus keine Rolle

spielt, ist der Drehsinn des Verkippens von Relevanz. Er kann über die Orientierung der S–C-Bindung entschlüsselt werden [22, 82]. Der simulierte Dichroismus, in Abb. 5.6 (c) und (d) analog zu obigem Fall dargestellt, verläuft im Allgemeinen ähnlich zu dem des vollständig aufrechten Moleküls, allerdings nicht mehr synchron in den  $\Sigma_y$ - und  $\Sigma_z$ -Komponenten. Eine Auswertung mit dem Orbitalebene-Ansatz liefert hier für Energiefenster A einen Neigungswinkel von  $\gamma = \alpha = 36.4^\circ$  und für B  $36.7^\circ$ , für beide Regionen zusammengefasst etwa  $36.6^\circ$ . Somit fällt die Abweichung vom Ausgangswert weitaus geringer als im ersten Fall, zudem für beide Regionen etwa gleich groß aus. Dennoch liegt eine systematische Überschätzung vor, die die Schlussfolgerung zulässt, dass eine Auswertung experimenteller Daten nach beschriebenem Vorgehen eine obere Grenze für den Neigungswinkel eines Alkanthiols in einer SAM liefern.

Ergänzend soll im Folgenden der simulierte Dichroismus für mit der Langachse parallel zum Substrat ausgerichtete ODT-Moleküle analysiert werden. Tatsächlich adsorbieren Alkanthiole bei geringer Bedeckung in der sogenannten *striped phase* in flach liegender Geometrie [81, 235, 236], überdies wurde für Alkane, die eine vergleichbare C1s NEXAFS-Signatur zu ATs aufweisen, eine liegende Adsorptionsgeometrie auf Metallen [237, 238] und Graphit [239, 240] festgestellt. Auf Metallen konnte dabei für *n*-Alkane eine Adsorption mit der CCC-Ebene parallel zur Oberfläche beobachtet werden [225, 241], die hier durch die in Abb. 5.7 (a,b) dargestellten simulierten Dichroismuskurven repräsentiert ist. Auf Graphit weisen *n*-Alkanmoleküle innerhalb einer inkommensuraten kristallinen Phase zur Hälfte hingegen dazu senkrechte Orientierung auf [230], zugehörige Simulationsergebnisse sind in (c,d) dargestellt. Für beide Fälle zeigen die summierten Kurven ( $\Sigma_{\text{tot}}$ ) einen gegenläufigen Dichroismus für die  $R_y^*$ - und  $R_z^*$ -repräsentierenden Energiefenster A und B. Dies betont die Notwendigkeit der Trennung beider Resonanzen für die Auswertung von C1s NEXAFS-Daten. Gelingt diese,

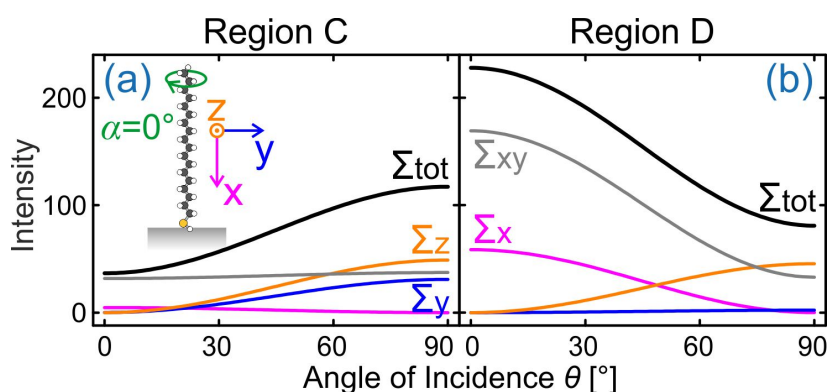


**Abb. 5.7:** Simulierte Dichroismuskurven für die ersten beiden C1s NEXAFS-Resonanzen von ODT, für liegende Moleküle, die mit der CCC-Ebene (a,b) parallel bzw. (c,d) senkrecht zur Substratoberfläche orientiert sind. Darstellung wie in Abb. 5.6.



kann aus dem Dichroismusverhalten eindeutig auf die Adsorptionsgeometrie hinsichtlich der Orientierung der CCC-Ebene rückgeschlossen werden. Dies steht im Einklang mit Daten von *n*-Alkanen auf Metalloberflächen [224, 225], bestätigt dadurch die Gültigkeit der Simulationen und demonstriert ihre Transferierbarkeit auf andere Systeme – dies, obwohl Wechselwirkungen zwischen der Alkankette und dem metallischen Substrat [225, 238] sowie Matrixeffekte [229, 234] hier nicht berücksichtigt wurden.

Nach der Analyse der markanten gerichteten Resonanzen unterhalb des IP, die schlussendlich doch einen für den Dichroismus nicht-vernachlässigbaren Untergrund von Fremdbeiträgen aufweisen, wird im Folgenden ein Blick auf den Energiebereich gewagt, der oberhalb der Ionisationsschwelle die C1s NEXAFS-Signatur des ODT prägt. Hier lokalisierte Beiträge werden gewöhnlich mit Übergängen assoziiert, die entlang der molekularen Langachse gerichtet sind, und gelegentlich für Analysen der mittleren Molekülorientierung herangezogen. Allerdings befinden sich oberhalb des IP wie oben diskutiert eine Vielzahl an Resonanzen, die nicht alle gleichen Charakter aufweisen. Vielmehr lassen sie sich zu Gruppen unterschiedlicher Polarisation zusammenfassen lassen, vgl. Abb. 5.4 (c,d). Wie für den Bereich vor der Kantenenergie exerziert, werden hier zwei Fenster herausgegriffen, in denen augenscheinlich Resonanzen einer Polarisation dominieren – in diesem Fall entlang der y- (Bereich C, um 291 eV) und x-Achse (D, um 292.5 eV) gerichtet. Analog zu zuvor kann auf Basis jedes einzelnen TDM-Vektors für beide Energiefenster ein  $\theta$ -abhängiger Intensitätsverlauf berechnet werden. Betrachtet man das Verhalten, wie es für senkrechte Orientierung des Moleküls auf einer Oberfläche zu erwarten wäre, so ergibt sich in der Summe für Region C ( $\Sigma_{\text{tot}}$  in Abb. 5.8 (a)) ein im Vergleich zu für D (b) gegenläufiger Verlauf der Intensität. Letztere folgt dabei dem Verhalten der reinen y- bzw. x-Polarisation, d. h. es ergibt sich bei senkrechtem Einfall im Bereich um 291 eV maximale Intensität, während um 292.5 eV minimale Intensität vorliegt. Dieses Verhalten deckt sich mit den experimentellen Daten (Abb. 5.1 (a)), insbesondere erklärt es die Verschiebung des Maximums auf der Energieachse für variiertes  $\theta$ .



**Abb. 5.8:** Simulierte Dichroismuskurven für senkrecht stehendes ODT-Molekül für Energiebereiche C (links) und D (rechts) oberhalb des IPs, definiert in Abb. 5.4. Darstellung wie in Abb. 5.6.

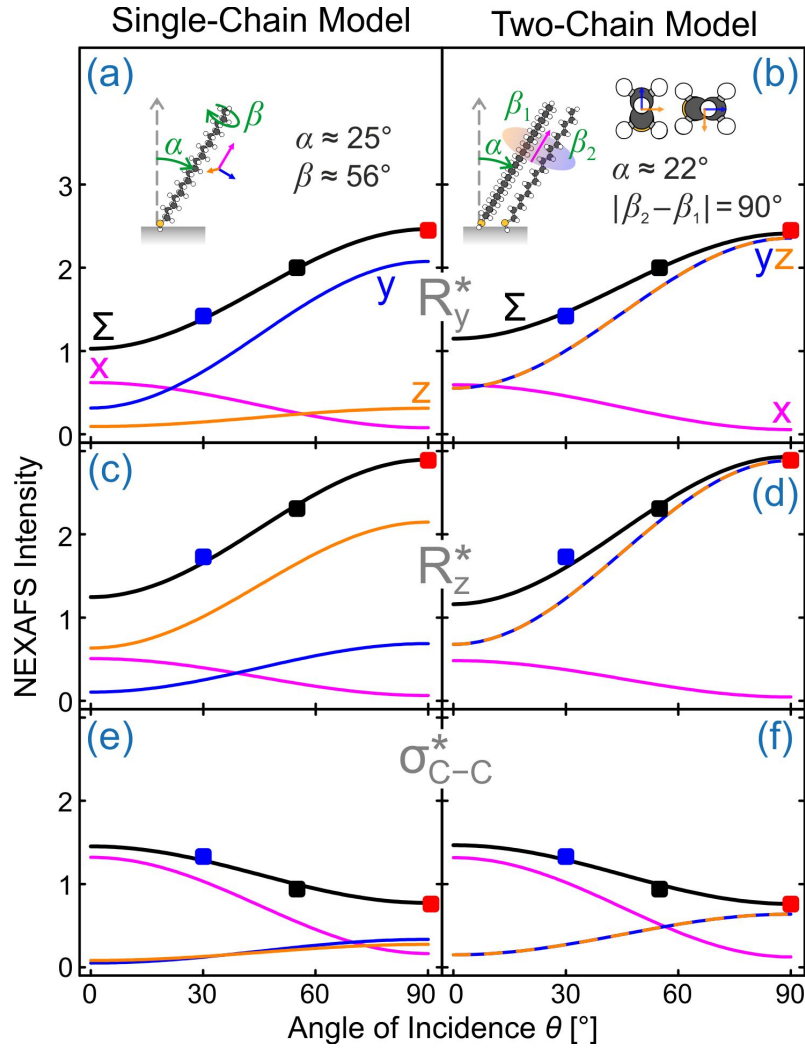
## 5.5 Auswertung des gemessenen Dichroismus

Basierend auf den Erkenntnissen, die durch eingehende Analyse der experimentellen und simulierten Daten gewonnen wurden, wurde eine alternative Routine zur Ermittlung des Neigungswinkels eines Alkanthiols auf einer Oberfläche entwickelt. Sie wird im Folgenden erläutert und am Beispiel einer auf Gold selbstassemblierten ODT-Monolage vorgestellt. Konkret bezieht die Methode die aus den StoBe-Rechnungen erhaltenen relativen Anteile der entlang der drei Achsen des molekularen Koordinatensystems polarisierten C1s NEXAFS-Resonanzen mit ein. Die bisher separat gehandhabten xy-Beiträge, die Übergänge innerhalb der CCC-Ebene beschreiben, werden dazu entsprechend ihrer Orientierung und Oszillatorstärke anteilig auf die x- und y-Achse projiziert. Die Berechnungen liefern damit alle zur Beschreibung des Dichroismus notwendigen Informationen. Daraus folgend kann für jede Anregungsenergie die im Spektrum erwartete Intensität als Funktion des Anregungswinkels  $\theta$  sowie der Adsorptionsgeometrie der Moleküle berechnet werden. Ein Abgleich dieser simulierten Intensität mit der experimentell ermittelten liefert Werte für die durchschnittliche Molekülorientierung auf der Oberfläche, hier definiert über den Tiltwinkel  $\alpha$  und Twist  $\beta$ . Die Ergebnisse sind präziser als die, die durch Verwendung eines der etablierten Modelle erlangt werden, innerhalb derer der vollen Intensität eines Datenpunkts lediglich ein TDM zugewiesen wird.

Der Einfachheit halber werden in präsentiertem Beispiel die Intensitäten dreier spektral charakteristischer Energien zur Repräsentation von jedem der drei aufgezeichneten Spektren (siehe Abb. 5.1) herangezogen, konkret die von 287.5, 288.0 und 292.4 eV, wobei bei Letztem die Höhe der leicht exponentiell abfallenden Nachkante abzuziehen ist. Diese Datenpunkte gelten als Vertreter der  $R_y^*$ -,  $R_z^*$ - und  $\sigma_{C-C}^*$ -Resonanzen und wurden bereits in früheren Arbeiten zur Bestimmung der Molekülorientierung ausgewählt [80, 215], womit eine Vergleichbarkeit mit bisher verwendeten Modellen gewährt ist. Die NEXAFS-Signatur von ODT wird bei herausgegriffenen Energien dominiert von TDMs, die entlang der y-, z- bzw. x-Achse orientiert sind, jedoch finden sich daneben mitunter beträchtliche Anteile anderer Polarisierungen.<sup>1</sup> Neben der Berücksichtigung ebendieser Anteile unterscheidet das entwickelte Modell zwei literaturbekannte mögliche Arrangements der Moleküle innerhalb der SAM: Zum einen wird es mit einem Molekül in der Einheitszelle beschrieben, d. h. paralleler Ausrichtung gleich verdrehter Spezies, zum anderen mit mindestens einem Paar von Molekülen in einer Einheitszelle, die zwar parallel (gleicher Neigungswinkel) angeordnet sind, doch eine abwechselnd senkrecht zueinander stehende CCC-Ebene aufweisen (90°-*Herringbone*-Motiv). Diese Anordnungen werden in der Literatur auch als *single-chain* und *two-chain model* bezeichnet [22], wobei in zweitem Modell durch die paarweise Orthogonalität der Alkylketten eine vierzählige Symmetrie der Einheitszelle gegeben ist.

Zur Repräsentation der SAM in Form eines einzelnen Moleküls auf der Oberfläche wird für jede Achse des kartesischen Koordinatensystems eine Vektororbital-

<sup>1</sup>Um die Methodik zu verallgemeinern, könnte man diese Beiträge für andere ATs als Funktion der Kettenlänge abschätzen, da sie hauptsächlich durch den starken Einfluss der terminierenden Gruppen bedingt sind.



**Abb. 5.9:** Zur Ermittlung des Tilt- ( $\alpha$ ) und Twistwinkels ( $\beta$ ) für eine ODT-SAM auf Au(111) auf Basis simulierter C1s NEXAFS-Dichroismen nach dem Einmolekül- (linke Spalte) und Zueimolekül-Modell (rechts). Die experimentellen Werte aus Abb. 5.1 sind als gefüllte Quadrate für Photonenenergien dargestellt, die Anregungen von Übergängen in (a,b)  $R_y^*$ , (c,d)  $R_z^*$  und (e,f)  $\sigma_{C-C}^*$ -Zuständen (Stufenhöhe subtrahiert) repräsentieren. Die Dichroismuskurven sind auf Basis ihrer zugrunde liegenden entlang der Koordinatenachsen x, y, und z orientierten TDMs berechnet.

Dichroismusfunktion eingesetzt. Die drei erhaltenen Kurven werden ihrem Anteil am Gesamtspektrum entsprechend gewichtet. Dieser Anteil, mit dem sie bei jeweils betrachteter Energie beitragen, lässt sich an den Intensitäten der Funktionen beim magischen Winkel  $\theta_m$  ablesen. Die simulierten Dichroismuskurven werden dann derart an die experimentellen Daten angepasst, dass ihre Überlagerung die extrahierten Datenpunkte bestmöglich abbildet, dargestellt in Abb. 5.9 (linke Spalte). Durchgeführt für die ausgewählten Energien, die schwerpunktmäßig die  $R_y^*$ -,  $R_z^*$ - und  $\sigma_{C-C}^*$ -Beiträge repräsentieren, lässt sich auf diese Weise eine passende Kombination von Tilt- und Twistwinkel ermitteln. Sie beläuft sich in behandeltem Fall auf Winkel von  $\alpha = (25 \pm 2)^\circ$  und  $\beta = (56 \pm 3)^\circ$ . Diese Werte stimmen gut mit mittels IR-Spektroskopie ermittelten Werten überein [20, 219]. Die abgeleitete Verkippung  $\alpha$  liegt allerdings leicht unterhalb des auf Basis von GIXD-Messungen gewonnenen und typischerweise berichteten Werts von  $30^\circ$  [22, 24, 218].

Im Fall des Zweimolekül-Modells verschwindet die Abhängigkeit des Twistwinkels. Die y- und z-orientierten Übergänge werden aufgrund der vierzähligen Symmetrie zusammenfassend als eine Orbitalebene betrachtet, ihre Intensität wird entsprechend addiert. Die Ergebnisse sind in der rechten Spalte von Abb. 5.9 dargestellt. Man erhält mit dieser Konfiguration einen Neigungswinkel von etwa  $22^\circ$ , was unterhalb dem mit dem Einmolekül-Ansatz ermittelten Winkel und damit gleichzeitig weiter entfernt von den Literaturdaten liegt. Dieses Resultat kann auf die Kristallinität des verwendeten Substrats zurückgeführt werden, die hier besser definiert ist als in vorigen Studien. Zieht man lediglich die ersten beiden Resonanzen in Betracht, die in Rechnung und Messung wesentlich definierter vorliegen als die  $\sigma_{C-C}^*$ -Resonanz, ergibt sich ein um etwa  $5^\circ$  höherer Winkel, der damit den Ergebnissen anderer Studien näher kommt.

Wendet man die gleiche Auswerteroutine (drei Positionen) auf Daten von ODT-SAMs auf polykristallinen Goldsubstraten an (vgl. Abb. 5.1 (d)), erhält man einen wesentlich größeren Tilt von etwa  $41^\circ$  bei einem Twist von  $\beta \approx 47^\circ$  für das Einmolekül- und einen Neigungswinkel von  $\alpha \approx 40^\circ$  für das Zweimolekül-Modell mit orthogonalem *Herringbone*-Arrangement der CCC-Ebenen. Diese Ergebnisse sind vergleichbar mit denen anderer NEXAFS-Studien [80, 216, 217] und spiegeln den höheren Grad an molekularer Unordnung in SAMs auf polykristallinen Substraten wider, die unausweichlich zu einer Überschätzung des lokalen Neigungswinkels führt (bzw. Unterschätzung wenn  $\alpha > \alpha_m$ ). Die Unordnung wird hervorgerufen durch erhöhte Defektdichte im Substrat, die beispielsweise durch Stufenkanten und Korngrenzen induziert ist [22]. Außerdem sind Rückstände auf der Oberfläche vor der SAM-Formierung zu erwarten, da sie nicht speziellen Reinigungsschritten wie Ionenätzen und Heizen unterzogen wurde. Einen ähnlichen Effekt würde ebenso die Präsenz einer physisorbierten Adlage auf der SAM zeigen, die durch unzureichendes Spülen bei der Präparation zurückbleiben kann.

## 5.6 Zusammenfassung des Kapitels

Objekt der durchgeführten Untersuchungen waren SAMs von Octadecanthiol auf Goldoberflächen. Winkelaufgelöste C1s NEXAFS-Daten zeigen einen klaren Dichroismus, der für Au(111) als Substratmaterial stärker ausgeprägt ist als für polykristallines Gold. Über ihn können Rückschlüsse auf die durchschnittliche Orientierung der Moleküle im Film geschlossen werden, jedoch erweist sich die quantitative Auswertung des Dichroismus für aliphatische Systeme wie das betrachtete nicht so geradlinig wie für  $\pi$ -konjugierte Systeme. Dies ist darin begründet, dass die vertretenen  $\sigma^*$ -Resonanzen weniger isoliert und näher an der Ionisationskante liegen als typische  $\pi^*$ -Resonanzen, was ihre Trennung untereinander und von Untergrundintensität erschwert. Überdies repräsentieren sie nicht notwendigerweise kollineare TDMs. Um dennoch die schmalen Resonanzen unterhalb der Ionisationsschwelle zur Bestimmung der Molekülneigung nutzen zu können, wurde eine detaillierte Charakterisierung der zugrunde liegenden Übergänge vorgenommen.

Auf Basis von DFT-Rechnungen konnte gezeigt werden, dass die führende Resonanz in der NEXAFS-Signatur sich aus zahlreichen Subresonanzen zusammensetzt, bedingt

durch die Unterscheidung von K-Schalen-Anregungen an jedem der Kohlenstoffatome innerhalb des Moleküls. Transitionen gleichen Charakters sind aufgrund der individuell leicht unterschiedlichen chemischen Umgebung energetisch zueinander versetzt. Unterhalb der Ionisationsschwelle lassen sie sich allerdings anhand ihrer Polarisierung zu zwei Gruppen zusammenfassen. Diese repräsentieren die beiden führenden Resonanzen, die sich in den experimentellen Daten als Peak mit Schulter abzeichnen. Während beide  $\sigma_{\text{C-H}}^*$ -Charakter aufweisen und damit die TDMs orthogonal zur molekularen Langachse stehen, sind sie radial entweder parallel oder senkrecht zur CCC-Ebene orientiert. Durch eine Analyse der Zielzustandsorbitale, die sphärisch um das Anregungszentrum große räumliche Ausdehnung aufweisen, kann den Resonanzgruppen gemischter Rydberg/Valenz-Charakter zugeschrieben werden. Tatsächlich jedoch befinden sich im Energiefenster der führenden Resonanzen zusätzliche Übergänge anderen Charakters und abweichender Orientierung, die in der Auswertung der gemessenen Intensitäten berücksichtigt werden müssen. Bei höheren Energien nimmt die Dichte an Subresonanzen erheblich zu, bis hin zu einem Quasi-Kontinuum. Resonanzgruppen überlagern sich und ihre Separation ist nicht mehr möglich, zumal sie aufgrund der kurzen Lebensdauer große spektrale Breite aufweisen. Dies verdeutlicht, dass die Beschreibung der Signatur durch nur wenige  $\sigma^*$ -Resonanzen, wie sie üblicherweise vorgenommen wird, eine zu starke Vereinfachung darstellt, insbesondere für die Analyse des Dichroismus. Durch Einbeziehung aller Subresonanzen hingegen kann für verschiedene Molekülerorientierungen ein präziser Dichroismusverlauf simuliert werden. Auf dieser Basis wurde hier eine Strategie zur Bestimmung der Molekülneigung entwickelt. Im Vergleich mit der vereinfachten ursprünglich verwendeten Auswertemethode wird deutlich, dass Letztere lediglich eine obere Grenze des Tilts liefert, vermutlich fern der Realität. Die Kenntnis über die Polarisierung der zugrunde liegenden NEXAFS-Resonanzen ist folglich notwendig, im Einklang stehend mit dem Auswerteschema, das für komplexere SAM-Moleküle wie Diamantoiden vorgeschlagen wurde [242]. Durch die Ähnlichkeit der C1s NEXAFS-Signaturen von Alkanthiolen und Alkanen birgt die hier für ODT-SAMs präsentierte Methode zur Analyse und Auswertung von NEXAFS-Daten das Potential, auf andere aliphatische funktionelle Adlagen übertragen werden zu können.

Für Au(111)-Substrate, die als wohldefinierte einkristalline Systeme zum Vergleich mit theoretischen Modellen herangezogen werden können, liefert die modifizierte Auswertung einen Neigungswinkel  $\alpha$  der Moleküle innerhalb der SAM von  $22^\circ$  bis  $25^\circ$ , abhängig von verwendetem Modell. Während dieser Wert unterhalb der üblicherweise berichteten [22, 24, 218] sowie des Werts der vereinfachten Auswertung ( $\alpha = 37^\circ$ ) liegt, ist er vergleichbar mit Ergebnissen, die mittels IR-Spektroskopie ermittelt wurden [20, 219]. Bemerkenswerterweise richtet sich ODT in SAMs auf polykristallinem Goldsubstrat mit einer erheblich größeren Neigung aus ( $\alpha \approx 41^\circ$ ), was auf die höhere Defektdichte dieser technisch relevanten Oberfläche verglichen mit Au(111) zurückzuführen ist. Dies betont die Relevanz der Substratgüte und muss beim Vergleich zwischen realen Systemen, wie beispielsweise Goldelektroden für organische elektronische Bauteile [27, 28], und Modellsystemen, die perfekt kristalline Substrate annehmen [243], Berücksichtigung finden. Um die Genauigkeit und Aussagekraft der Ergebnisse zu erhöhen, sind Messungen mit höherer Auflösung sowie mehreren Datenpunkten (Winkel  $\theta$ ) ratsam [134].



# Neue Wege: Organische Dünnschichten auf Galliumarsenid

Die Einführung des Halbleitermaterials Galliumarsenid als Substrat für die Abscheidung von SAMs stellt einen Abzweig auf der Route hin zu einem photoelektrochemischen Multianalysensensor dar, der gleichzeitig als Startpunkt neuer vielfältiger Möglichkeiten verstanden werden kann. Gold als Basissubstrat bringt als Metall technische Limitationen mit sich. So kann die Oberflächenrauheit mit epitaktisch gewachsenen, ultraglaten, anorganischen (Verbindungs-)Halbleitern wie beispielsweise GaAs wesentlich unterboten werden, was im Hinblick auf SAMs eine langreichweitigere Ordnung erwarten lässt und es möglich macht, auch kleine oberflächlich deponierte NPs mikroskopisch gezielt abzubilden. Weiter könnte man die halbleitende Eigenschaft im Rahmen eines chemisch oder biologisch sensitiven Feldeffekttransistors [30, 31] oder für Photostrommessungen nutzen, womit man wieder dem eingangs erwähnten Konzept des LAPS näher kommt [6]. Allerdings ist die Oberfläche im Allgemeinen toxisch für biologische Materialien. Um Kompatibilität zu erreichen, ist eine Passivierung notwendig, für die sich z. B. SAMs anbieten. In zweiter Funktion lässt sich mit diesen gleichzeitig eine Andockstelle für Biomoleküle inkorporieren [23, 70, 244]. Darüber hinaus ist ein Hybridsystem denkbar, in dem mithilfe von SAMs Chromophore selektiv an eine GaAs-Oberfläche gekoppelt werden, unter der sich ein Quantenfilm befindet. Im Konzept des *high-electron-mobility transistor* (HEMT) stellt Letzter einen leitfähigen Kanal mit sehr hoher Elektronenbeweglichkeit dar (quasi 2D-Elektronengas) [29], der sich – so die Idee – über photonische Anregung der Chromophore durch die Deckschicht hindurch befüllen ließe.

Nach eingehender Charakterisierung von SAMs des bereits vorher investigierten prototypischen Moleküls ODT auf GaAs(001) wird in der vorliegenden Arbeit Benzolthiol (BT) mit zwei Derivaten herangezogen, mit denen bei aufrecht geordneter Lage ein Dipol auf der Substratoberfläche angebracht und auf diese Weise die Austrittsarbeit gezielt verändert wird, wie in Studien für Au- [245], Cu(100)- [184], ZnO- [246] und weitere HL-Oberflächen beschrieben [247]. Die Dipolwirkung der Moleküle wird hier durch Modifikation mit einer  $-\text{CF}_3$ - und  $-\text{OH}$ -Gruppe gegenüberliegend des Thiolankers variiert.

Allgemeiner betrachtet birgt die Kombination von anorganischen HL und organischen Molekülen großes Potential, da sie zwei Welten vereint, die jeweils verschiedene Stärken und Schwächen mit sich bringen. Durch Heterostrukturierung nach geschickter Materialwahl kann es gelingen, die Defizite der einen Klasse mit den Stärken der anderen zu kompensieren und umgekehrt. Dabei erzielt vor allem die Variabilität von organischen Molekülen einen erheblichen Mehrgewinn. Durch die Größe ihres aromatischen Systems kann beinahe beliebig die energetische Lücke zwischen HOMO und LUMO eingestellt werden, die das Pendant zur Bandlücke bei anorganischen Halbleitern darstellt [41]. Weiter lassen sich durch geschicktes Anbringen von Seitengruppen gezielt Funktionalitäten implementieren und Wechselwirkungen mit anderen Materialien beeinflussen [89,

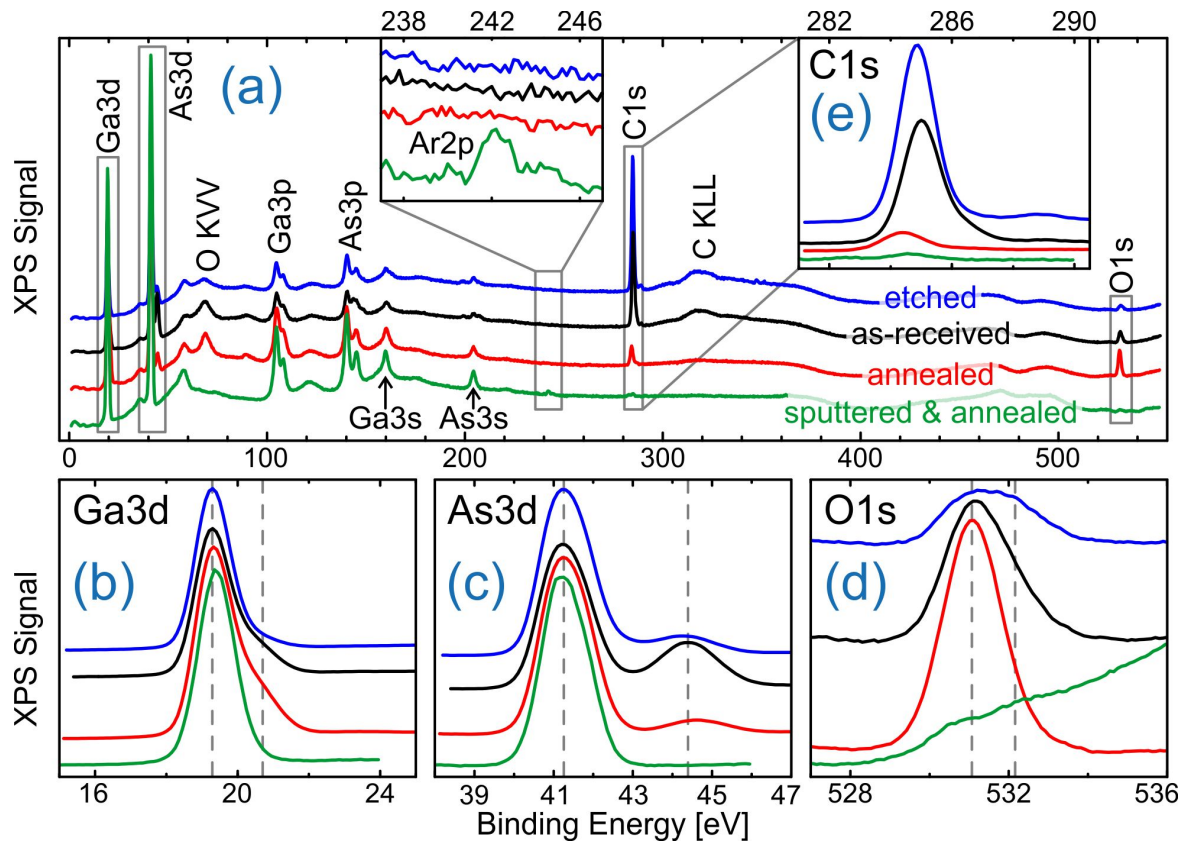


248]. Da die (opto-)elektronischen Eigenschaften organischer Dünnschichten wesentlich von ihrer Kristallinität und Morphologie abhängen [249, 250], dazu der Orientierung der einzelnen Moleküle darin, kommen Verständnis und Kontrolle des Wachstums zentrale Bedeutung zu. Dabei wird der Grenzfläche, an der die elektronische Kopplung stattfindet, eine entscheidende Rolle zuteil. Aufgrund der Reaktivität von GaAs-Oberflächen und damit starken Wechselwirkung mit Molekülen ist sie hier von besonderem Interesse. Während die Grenzfläche bei SAMs inhärent adressiert ist, da sie dem molekularen Film selbst entspricht, ist sie bei dickeren organischen Adlagen zunächst verborgen bzw. nur indirekt über ihren erheblichen Einfluss auf deren Wachstum sichtbar [251]. Mitunter verhindert die mit dem GaAs-Substrat in Kontakt stehende Lage die Ausbildung wohlorganisierter Filme, allerdings bleiben die genauen an der Grenzfläche stattfindenden Prozesse ungeklärt [33–35]. Um zu einem tieferen Verständnis zu gelangen, werden in dieser Arbeit Filme des organischen HLs Pentacen (PEN) auf GaAs(001)-Oberflächen ins Visier genommen. Eine systematische Studie über diese Materialkombination scheint bisher noch nicht vorhanden [51], wenngleich PEN ein typisches Modellsystem zur Erforschung organischer Dünnschichten darstellt.

## 6.1 Vorbereitung des Substratmaterials

Da die Substratqualität wesentlich für die Qualität der darauf aufgetragenen Schicht ist und insbesondere bei GaAs die Reinheit der Oberfläche aufgrund der Reaktivität eine kritische Komponente darstellt, wird diese hier zu Beginn adressiert. Dafür erweist sich insbesondere die XPS als geeignet, wobei sich trotz Präparation unter Schutzgasbedingungen kurzer Luftkontakt der reinen oder modifizierten Oberflächen beim Transfer zur Analyse nicht verhindern lässt. Er hat bei unbedeckter Oberfläche die Ausbildung einer nativen bis zu etwa 3 nm dicken Oxidationsschicht zur Folge [32].

In Abb. 6.1 sind XPS-Daten verschieden behandelter GaAs(001)-Oberflächen zusammengestellt. Neben dem Übersichtsspektrum (a), in dem sowohl die charakteristischen Bindungspeaks des (oxidierten) Substrats (Ga, As, O) als auch die der darauf gebundenen Kontaminationen (C, O) zu sehen sind, sind Detailspektren der dominanten und zur Analyse wesentlichen Energiebereiche dargestellt (b–e), grob normiert auf die As3d-Gesamtintensität. Der Grad und die Art der Oxidation lassen sich schnell anhand der Gestalt des Ga3d- (b) und As3d-Signals (c) erkennen. Jeweils entsteht ein Beitrag bei im Vergleich zum im GaAs vorliegenden Element um wenige Elektronenvolt erhöhter Bindungsenergie [47, 61, 125, 136, 137, 252]. Bei der unbehandelten Probe (Kurven schwarz dargestellt) liegen demzufolge sowohl Gallium- als auch Arsenoxide vor. Dies spiegelt sich ebenso im O1s-Energiebereich wider (e). Arsenoxid liegt dabei üblicherweise in Form von Pentoxid ( $\text{As}_2\text{O}_5$ ) und zu geringerem Teil als Trioxid vor ( $\text{As}_2\text{O}_3$ ) [125, 252], wobei Zweites sich stabiler gegenüber Ätzen und Heizen zeigt [54]. Des Weiteren ist eine kohlenstoffhaltige Verunreinigung erkennbar (d), die sich durch Heizen im UHV (hier 3 min auf 610 K gehalten, rot präsentierter Datensatz) erheblich reduzieren lässt [32]. Die Desorption der Adlage bringt eine verstärkte Intensität der Substratsignale mit sich. Man erkennt darin, dass das Arsenoxid relativ an Intensität verliert, konkret sinkt das Verhältnis zwischen oxidiertem und nicht-oxidiertem Spezies auf unter 7 %, nachdem

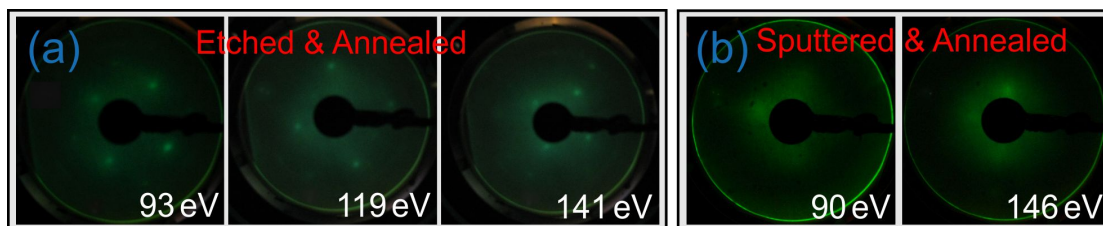


**Abb. 6.1:** XPS-Daten von GaAs-Substraten in unbehandelter Form (schwarze Kurven), nach Heizen auf 610 K (rot), nach Ätzen mit  $\text{NH}_4\text{OH}$  (blau) und nach drei Sputter-Heiz-Zyklen (grün), akquiriert mit  $h\nu = 580$  eV. Neben einer Übersicht (a) sind Detailspektren zu den Regionen Ga3d (b), As3d (c), C1s (d) und O1s (e) gegeben, je normiert auf die As3d-Intensität (außer (a)) und kalibriert anhand der BE des dominanten As3d-Anteils (41.3 eV).

es zuvor rund 30 % betrug. Bei Gallium ist allerdings gegenläufiger Trend zu beobachten, der gemeinsam mit einer höheren relativen Zunahme der Ga-Intensität verglichen mit der des As für die thermische Desorption einer obersten überwiegend aus As-Oxiden bestehenden Schicht spricht. Dennoch nimmt die Sichtbarkeit des Sauerstoffs gemessen an dessen K-Linie zu. Dies lässt sich mit den Attenuierungslängen der Elektronen (IMFP/EAL) beim Durchqueren der organischen Adlage erklären, die sich aufgrund der unterschiedlichen kinetischen Energie der Photoelektronen bei einer gleichbleibenden Anregungsenergie von 580 eV für beide Regionen unterscheiden (vgl. Abb. 3.4 (b)).

Alternativ kann die Oxidschicht durch Ätzprozesse eliminiert werden, was sich insbesondere für darauffolgende Präparation mittels nasschemischen Schritten eignet [44, 47–54]. Die hier präsentierten XPS-Daten einer GaAs(001)-Oberfläche nach Ätzen mit wässriger Ammoniaklösung (hier kurz  $\text{NH}_4\text{OH}$  bezeichnet) lassen erkennen, dass sich in der Tat die Metalloxide erheblich entfernen lassen. Im Gegensatz zum oben diskutierten Heizen zeigt sich hier ein Angriff beider Oxidspezies, in Kongruenz mit anderen Studien zu weitaus beträchtlicherem Anteil bei der oxidierten Galliumspezies [47, 48, 52]. Allerdings wird beim Ätzprozess mit wässriger Lösung und anschließendem Spülen mit Lösemittel (Ethanol) die Oberfläche mit organischem Adsorbat verunreinigt, das hier prominenten Anteil zeigt (wurde auch bei Spülen mit Lösemittel ohne Ätzen beobachtet) und gleichzeitig zu verringerter O1s-Sichtbarkeit führt.

Fasst man beide diskutierten Prozeduren zusammen, sollte man folglich eine nahezu vollständige Reinigung der GaAs-Oberfläche von Oxiden und Verunreinigungen erhalten, nämlich von sowohl Arsenoxiden (Heizen), als auch Galliumoxiden (Ätzen) sowie organischen Resten (Heizen). Tatsächlich kann man bei geätzten Proben nach anschließendem Heizen im Vakuum in der extrem oberflächensensitiven LEED vierzählig symmetrische Muster erkennen, wie in Abb. 6.2 (a) dargestellt. Sie bilden die Symmetrie des quadratischen Gitters ab, was das Vorliegen einer sauberen und kristallinen (001)-Oberfläche impliziert (hier durch die nicht-exakte Messgeometrie etwas verzerrt).



**Abb. 6.2:** LEED-Muster für GaAs(001)-Oberflächen nach (a) Ätzen mit  $\text{NH}_4\text{OH}$  und Heizen und (b) Sputtern und Heizen im UHV. Die zur Abbildung verwendete Elektronenenergie ist jeweils angegeben.

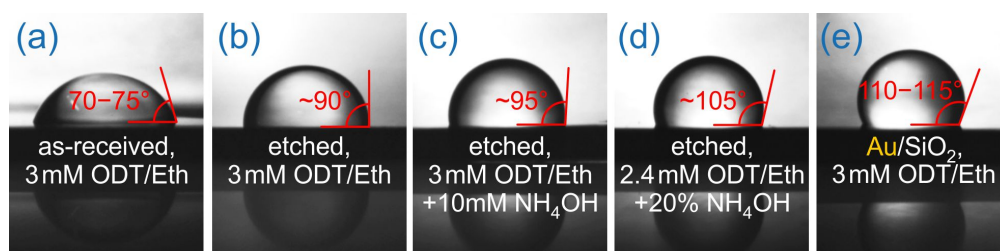
Eine weitere Alternative zur Reinigung der Oberfläche ist das  $\text{Ar}^+$ -Ionenbombardement (Sputtern) im Wechsel mit Heizen, wie es für Metalloberflächen wie Au(111) und Ag(111) üblicherweise Verwendung findet. Durch den Ionenbeschuss werden die obersten Schichten abgetragen und damit sowohl die organischen Adlagen als auch die Oxidschicht [34, 55]. XPS-Daten (grün in Abb. 6.1) bestätigen dies auf eindrucksvolle Weise. Nach drei Sputter-Heiz-Zyklen sind weder Arsen-, noch Galliumoxid, noch Kohlenstoff- und Sauerstoffs Signaturen erkennbar. In der LEED (Abb. 6.2 (b)) stellt sich allerdings auf derart präparierten Proben nur vage ein Muster ein, das vierzählige Symmetrie repräsentiert. Obwohl in anderen Studien bei Verwendung vergleichbarer experimenteller Parameter eine Oberflächenrekonstruktion ausgemacht werden konnte [34, 55], ist eine irreversible Zerstörung der Kristallinität, d. h. eine Amorphisierung der Oberfläche, aufgrund ausführlichen Sputterns nicht auszuschließen. Das durch Ionenbeschuss induzierte Herauslösen von Atomen aus dem Verbindungshalbleiter führt zu Vakanzen, Störstellen und Verspannungen, zudem werden Diffusion und Gitterschwingungen angeregt, die Umstrukturierungen im Kristall bewirken und begünstigen [58]. Die Ausprägung der Effekte sowie Ertrag und Tiefenwirkung des Sputterns hängen dabei von Parametern wie Strahlungsdosis, Ionenenergie, Temperatur, Einstrahlwinkel und Ionenspezies ab [56–58]. Auf Schädigungen kann beispielsweise aus Veränderungen der Stöchiometrie geschlossen werden, d. h. wenn sich eine Spezies an der Oberfläche anreichert, im Fall von GaAs üblicherweise Gallium [57]. Die in Abb. 6.1 (grün) präsentierte Daten liefern allerdings keinen eindeutigen Hinweis auf eine Anreicherung, beurteilt auf Basis des Verhältnisses der As3d- und Ga3d-Intensitäten. Möglicherweise sind derartige strahlungsinduzierte Defekte durch das nachträgliche Tempern ausgeheilt. Allerdings ist (Inset in (a)) ein kleiner Beitrag von Ar2p-Bindungselektronen (bei etwa 242 eV) sichtbar, der eine Inkorporation von Ionen des Sputtergases impliziert [58].

## 6.2 SAMs auf GaAs(001)

Im Anschluss an die Analyse des Substratmaterials erfolgt im Weiteren die Charakterisierung chemisch darauf bindender Moleküle. Hierbei stellt das Alkanthiol ODT ein attraktives Modellsystem zur Adressierung grundlegender Aspekte auf GaAs(001)-Oberflächen dar. Vergleichend wird daraufhin die Adsorption (teil-)aromatischer Benzolthiolderivate untersucht, über die man sich eine gezielte Variation der Austrittsarbeit des Substrats erhofft.

### 6.2.1 Octadekanthiol

Neben umfänglichen Studien von Alkanthiolen auf Au-Oberflächen, liegen auch einige Arbeiten über Alkanthiole auf GaAs-Oberflächen vor, die eine erfolgreiche Formierung von SAMs experimentell belegen [46–50, 62, 253] oder theoretisch diskutieren [254]. Es konnte gezeigt werden, dass die (großzügige) Zugabe von Wasser [49] oder des basischen Reduktionsmittels Ammoniumhydroxid ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) die Ausbildung einer Thiolvermittelten Schicht begünstigt [47, 50, 53] und die Ordnung und Schutzfunktion der darunterliegenden Oberfläche gegenüber Oxidation tendenziell mit wachsender Länge der Alkanketten erhöht sind [50, 62]. Aufgrund ihrer Methylterminierung weisen AT-modifizierte Oberflächen Hydrophobizität auf. Dementsprechend eignet sich die Messung des Kontaktwinkels mit Wasser, um zunächst phänomenologisch den Erfolg der Modifizierung aus Immersion zu bewerten.

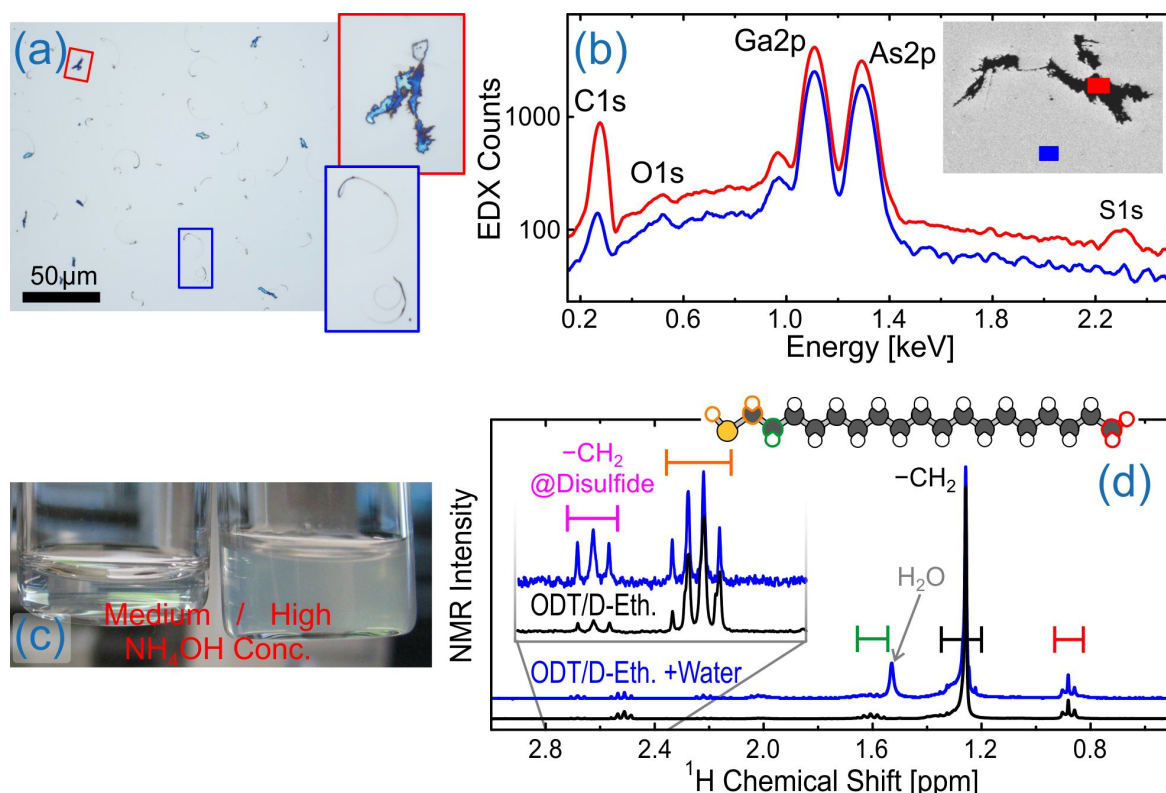


**Abb. 6.3:** Wassertropfen (2  $\mu\text{l}$ ) auf ODT-modifizierten GaAs(001)-Oberflächen zur Messung des Kontaktwinkels, präpariert aus 3 mM ethanolischer ODT-Lösung (a) ohne und (b–d) mit vorherigem Ätzen des Substrats und (a,b) ohne bzw. (c,d) mit Zugabe von  $\text{NH}_4\text{OH}$  in Konzentration von 10 mM (c) und 20 % ((d), 3.15 M; effektive ODT-Konzentration sinkt entsprechend). Zum Vergleich: (e) Tropfen auf ODT-modifizierter Au/SiO<sub>2</sub>-Oberfläche.

In Abb. 6.3 sind Kontaktwinkel für Oberflächen nach verschiedenen Vorgehensweisen in der Präparation dargestellt. Im ersten Fall (a) wurde ein GaAs(001)-Substrat ohne zuvoriges Ätzen in ethanolische ODT-Lösung eingelegt. Der Kontaktwinkel ist mit unter 90° einem partiell benetzenden Verhalten zuzuordnen, das von der üblichen Nichtbenetzung bei Alkanthiolen abweicht und stattdessen dem einer lediglich mit Lösemittel gespülten GaAs(001)-Probe gleicht. Daraus lässt sich folgern, dass sich hier kein ODT-Film ausgebildet hat. Nach zuvoriger Entfernung der Oxidschicht durch Ätzen mit  $\text{NH}_4\text{OH}$  hingegen ist eine Erhöhung des Kontaktwinkels auf gut 90° festzustellen (b), die sich nach Beimengung des Reduktionsmittels zur Immersionslösung in geringer Konzentration von 10 mM ((c), nach [47]) und 20 % ((d), entspricht 3.15 M, nach [50]) bis ca. 105° weiter fortsetzt. Dies bestätigt den Trend, der in vorigen Studien beobachtet



wurde, wobei die Verfügbarkeit der oxidfreien Oberfläche während des im Vergleich zu auf Goldsubstraten langsamer ablaufenden Formierungsprozesses ursächlich scheint [46, 47, 50]. Allerdings fällt der gemessene statische Kontaktwinkel etwas geringer aus als sowohl für GaAs- als auch Goldsubstrate berichtet bzw. gemessen [47, 48, 50] ( $110\text{--}115^\circ$ , vgl. (e)). Dies kann ein geringeres Maß an Ordnung zur Ursache haben, doch freilich spielen ebenso Faktoren wie die Tröpfchengröße (hier Volumen von  $2\text{ }\mu\text{l}$  vs.  $20\text{ }\mu\text{l}$  bei [47]) sowie Rauheit und Sauberkeit der Oberfläche eine Rolle. Letzte bezieht sich auf mögliche lose gebundene Moleküle, die z. B. nach unzureichendem Spülen auf der Probe verbleiben [50], oder auf mögliche Aggregate. So konnten hier plättchen- und haarartige Verunreinigungen festgestellt werden, wie optische Mikroskop- (Abb. 6.4 (a)) sowie SEM-Aufnahmen (Inset in (b)) zeigen. Bei GaAs(001)-Oberflächen lassen sich



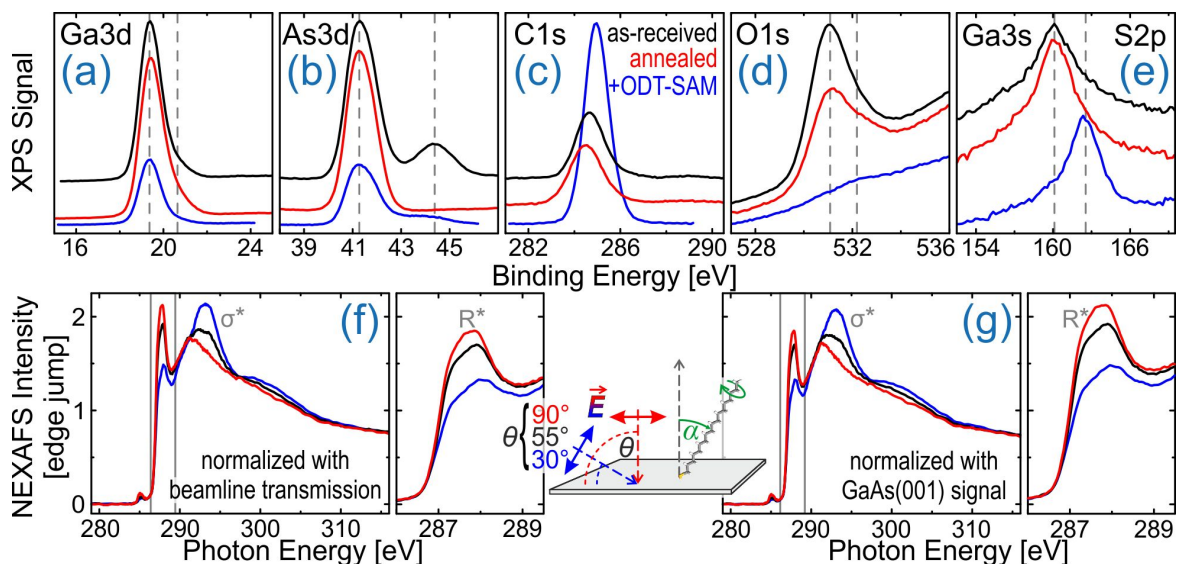
**Abb. 6.4:** (a) Optische Mikroskopaufnahme einer ODT-funktionalisierten GaAs(001)-Oberfläche (bei Beimengung von 10 mM  $\text{NH}_4\text{OH}$ ) und (b) EDX-Spektrum ( $h\nu = 5\text{ keV}$ ) für Messungen in im Inset (SEM-Aufnahme) markierten Bereichen auf (rot) und neben charakteristischem Aggregat (blau). (c) Photo zweier ODT-Lösungen mit verschiedenen Konzentrationen an  $\text{NH}_4\text{OH}$  und (d)  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum einer deuterierten ethanolischen ODT-Lösung mit und ohne Wasserbeimengung.

diese durch Lösemittelbehandlung im Ultraschallbad entfernen, wobei ein sich kaum verändernder Kontaktwinkel auf eine stabile Bindung der Moleküle hindeutet [46]. Interessanterweise kehren die charakteristischen Rückstände anschließend jedoch an Luft mit der Zeit wieder zurück. Eine Elementanalyse *via* EDX-Spektroskopie (b), die vergleichsweise auf und neben einem plättchenförmigen Aggregat auf nominell ODT-bedeckter Oberfläche durchgeführt wurde (vgl. Inset), belegt, dass es sich um kohlenstoff- und schwefelhaltige Agglomerate handelt. Demnach formen sie sich in der Tat aus dem Molekül, das zur SAM-Ausbildung eingesetzt wird. Beobachteter

Effekt zeigt sich bei GaAs(110)-Oberflächen, einer typischen Spaltfläche von GaAs, in wesentlich stärkerer Ausprägung. Hier liegt eine erhöhte Anzahl an Stufenkanten vor und es bilden sich mehr und stabilere Agglomerate von Molekülen, die durch die dadurch entstehende Rauheit einen Kontaktwinkel mit Wasser induzieren, der mit rund  $130^\circ$  weitaus höher liegt als für eine methylerminierte Oberfläche erwartet.

Bereits in Lösung konnte bei geringen Konzentration an Wasser oder Ammoniaklösung in der ethanolischen Lösung eine leichte Trübung festgestellt werden, die sich mit höherer Konzentration verstärkt (Abb. 6.4 (c)). Ergänzende  $^1\text{H}$  NMR-Spektren (d) implizieren die Ausbildung von Dioctadekyldisulfiden nach Zugabe von (deutertem) Wasser zu ethanolischer ODT-Lösung, d. h. die Verbrückung von Molekülen. Es ist zu erkennen an der Signalintensität von Wasserstoff, der als an Disulfiden gebunden zu identifizieren ist (magenta), gegenüber der von Sulfid- und Thiol-assoziiertem Wasserstoff (orange) [255]. Das Verhältnis steigt durch die wassermedierte Oxidation von gut 6 % auf knapp 50 %, zusätzlich entstehen weitere Beiträge. Die Disulfide scheinen sich im Zuge der SAM-Formierung nicht zu trennen, wie zuvor bereits beobachtet [47] und anders als bei Goldsubstraten [21–24], und sich nachträglich durch sich herauslösende oder womöglich überschüssige physisorbierte Moleküle auf der SAM-Oberfläche zu formieren [254].

Aufgrund der organischen Rückstände, die beim Ätzprozess und der beschriebenen Präparation aus Lösung auf der Probe zurückbleiben, und somit die Ausbildung eines reinen wohlgeordneten ODT-Films behindern, wurde auf eine weitere Präparationsmethode zurückgegriffen. Durch das epitaktische Aufwachsen einer zusätzlichen GaAs-Schicht auf das bisherige Wafermaterial unlängst vor der weiteren Prozessierung, die ausschließlich im Schutzgas und Vakuum stattfindet, wird eine Oxidation der obersten Schichten sowie die Entstehung einer organischen Adlage bestmöglich vermieden. XPS-Messungen von (001)-orientierten Substraten dieser Art sind in Abb. 6.5 dargestellt (schwarz). In



**Abb. 6.5:** (a–e) XPS-Daten von GaAs(001)-Oberflächen vor und nach Heizen (schwarz, rot) und nach Modifikation mit einer ODT-SAM (blau), aufgezeichnet in Substrat- und Adsorbat-assoziierten Energiefenstern und mit  $h\nu = 580$  eV. (f,g) NEXAFS-Spektren der ODT-SAM, gemessen bei drei Einstrahlwinkeln  $\theta$  (vgl. Inset) und normiert mit der Transmission des Monochromators (f) bzw. dem Spektrum eines sauberen GaAs(001)-Substrats (g).



der Tat zeigen sie ein geringes Maß an Oxidation der Galliumspezies (a), zu deren Entfernung bei üblicher Präparation hauptsächlich der Ätzprozess beiträgt. Die Arsenoxide liegen in merklichem Ausmaß vor (b), werden hier allerdings zu großem Teil auf den kurzzeitigen Luftkontakt zurückgeführt, dem die Oberfläche beim Transfer in die Messkammer ausgesetzt war. Es lässt sich durch Heizen der Probe im Vakuum (rot präsentierte Datensatz) vollständig entfernen. Der relative Anstieg der Gallium-assoziierten Intensitäten (a,e) deutet erneut daraufhin, dass die Oberfläche initial Arsen(oxid)-terminiert vorliegt. Dies ist als Konsequenz des höheren Partialdrucks des As-Präkursors am Ende des Herstellungsprozesses der GaAs-Schicht zu werten [40, 54]. Ein gewisser Kohlenstoffanteil ist unvermeidlich (c), geht dennoch nach der Oberflächenmodifikation mit einer ODT-SAM unter (blaue Kurven). Ein Thiolatsignal, das bei einer BE von etwa 162.5 eV detektiert wird [49, 50, 52], sich energetisch mit dem des Ga3s überlagernd [47, 49, 50, 52, 125] (e), belegt die angebundene Präsenz des Moleküls auf der Oberfläche. Die Signalkomponenten, die Arsen- und Galliumoxid zuzuordnen sind, sowie die O1s-Komponente (d) erscheinen geringer als auf der ursprünglichen Oberfläche, was eine Oxidsuppression belegt, die auf die Verdrängung oxidierter Spezies bei der chemischen Verankerung (Selbstreinigungsprozess) sowie einen Schutz der Oberfläche gegenüber nachträglichem Luftkontakt zurückzuführen ist [47, 61, 253].

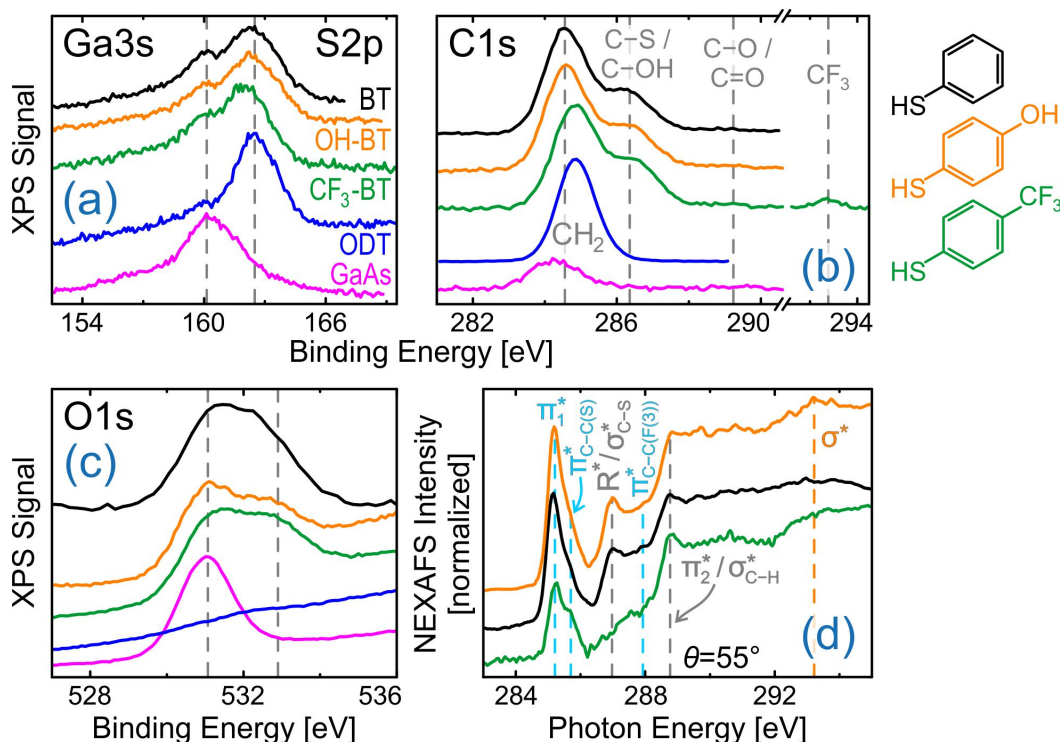
Im NEXAFS-Spektrum (f) ist die typische Molekülsignatur erkennbar (vgl. Kap. 5). Die  $R^*$ -Resonanz dominiert vor der Ionisationskante, während oberhalb breite  $\sigma^*$ -Signale die Führung übernehmen. Aus Messungen bei drei Einstrahlwinkeln  $\theta$  ist ein klarer Dichroismus erkennbar, der eine nicht-willkürliche Ordnung der Moleküle auf der Oberfläche impliziert. Nach der Auswertemethode nach S. Calvin [144] unter Verwendung der Transmission des Monochromators (vgl. Abschnitt 3.4.4) erhält man ein Intensitätsverhältnis zwischen den Maxima der  $R^*$ -Resonanz, aus dem man bei schlichter Auswertung auf Basis der Ebeneninterpretation (Gl. (3.5)) einen mittleren Neigungswinkel der Moleküle von  $41^\circ$  erhält. Wendet man die in Kapitel 5 eingeführte Methode mit drei repräsentativen Datenpunkten im Spektrum an, ergibt sich im Fall des Einmolekül-Modells ein Tilt von  $\alpha \approx 33^\circ$  bei einem Twist von  $\beta \approx 52^\circ$ , im Modell des *Herringbone*-Arrangements eine Neigung von etwa  $29^\circ$ . Verwendet man in der Normierung statt der Transmissionsdaten des Monochromators die an einem sauberen GaAs(001)-Substrat aufgezeichneten (nach Sputtern und Heizen, s. XPS-Daten in Abb. 6.1, entsprechende NEXAFS-Daten dargestellt in (g)), ergeben sich ähnliche Resultate ( $31^\circ/51^\circ$  bzw.  $30^\circ$ ). Damit liegt im Vergleich beider Methoden der gleiche Trend vor wie er für ODT-SAMs auf Goldoberflächen beobachtet wurde, bei einem insgesamt leicht größeren Tiltwinkel. Dieser ist damit weitaus höheren Werts als aus anderen Studien ermittelt ( $\alpha < 20^\circ$ ) [47, 48]. Zudem fällt bereits bei Betrachtung der hier präsentierten Spektren in der  $R^*$ -Region auf, dass die  $R^*$ -Intensität für senkrechten Einfall ( $\theta = 90^\circ$ , rot) im Vergleich zu den anderen Messpunkten tendenziell zu niedrig liegt. Entsprechend ist die Güte der Approximationskurven zur Bestimmung des Tilts ungenau. Dies könnte zu gewissem Ausmaß in röntgenstrahlungsbedingter Molekülschädigung begründet liegen, da wie in Abb. 5.2 gezeigt die Intensität des Hauptpeaks mit steigender Bestrahlungsdauer abnimmt, während die typischerweise mit Strahlenscha-

den assoziierte Resonanz bei rund 285 eV ansteigt. Da Zweites in präsentiertem Fall erkennbar ist und die Daten in der Reihenfolge aufsteigenden Anregungswinkels aufgezeichnet wurden, ist insbesondere im bei normalem Einfall aufgezeichnetem Spektrum eine systematische Unterrepräsentation der  $R^*$ -Resonanz gegeben. Unter der Annahme, dass das sich bei 285 eV entwickelnde Signal eine richtungsunabhängige Intensität aufweist und sich der Strahlenschaden bei GaAs-Substrat vergleichbar wie bei Gold äußert (trotz unterschiedlicher Energie der Sekundärelektronen für dieses Signal etwa der Fall), kann ein Korrekturfaktor für die ermittelten Intensitäten abgeschätzt werden. Auf Basis der angepassten Werte sinkt der nach einfacher Auswertemethode bestimmte Wert für  $\alpha$  um etwa  $2.5^\circ$ , womit die Resultate den Ergebnissen für ODT auf Au(111) näher kommen, sich allerdings weiterhin von den in der Literatur berichteten unterscheiden. Als weiteres Argument des abweichenden Dichroismus könnte man die Unterschiede in den Austrittswinkeln der detektierten Elektronen und damit einhergehende variierende Tiefensensitivität anführen. Da sich der Austrittswinkel allerdings nur geringfügig ändert, überdies symmetrisch um den Wert von  $\theta = 55^\circ$  verteilt ist (vgl. Abb. 3.5 (b)), lassen sich die beobachteten Intensitätsverhältnisse nicht darauf zurückführen.

## 6.2.2 Benzolthiol-Derivate

Neben aliphatischen Thiolen wurden Thiole mit aromatischem Rückgrat auf GaAs-Oberflächen in der Vergangenheit eingehend untersucht und angewandt, wobei sich die Präparation als herausfordernd erwies [44, 45, 53, 59, 60, 136, 245]. Als Repräsentant dieser Molekülklasse wird in dieser Arbeit der schlichteste Vertreter Benzolthiol (BT) verwendet. Durch Anbringen von funktionellen Gruppen an der Position, die der Thiolgruppe gegenüberliegt, erhält es ein Dipolmoment. Bei Adsorption auf der GaAs-Oberfläche mit aufrechter Molekülorientierung kann so ein Dipol auf der Oberfläche inkorporiert werden, durch den deren Austrittsarbeit gezielt modifizierbar ist [184, 245–247]. Als funktionelle Gruppen werden hier eine Trifluoromethyl- ( $-\text{CF}_3$ ) und Hydroxygruppe ( $-\text{OH}$ ) eingesetzt. In früheren Studien wurde an BT und BDT und Derivaten auf Gold [14, 91–93, 105, 171] sowie Oligophenylthiolen wie BPT oder deren Derivate auf GaAs [53, 59, 60, 136] eine eher flache Adsorption und geringe langreichweitige Ordnung beobachtet. Sie ist auf die geringe Länge und damit intermolekulare Wechselwirkung bzw. ein sterisch ungünstiges Arrangement zurückzuführen.

Aus Immersion präpariert, nach Ätzen des GaAs(001)-Substrats (vgl. Abschnitt 6.1), wird zunächst die Ankopplung der Moleküle und die Ordnung der SAMs untersucht. Eine Änderung des Kontaktwinkels der GaAs-Oberfläche nach Funktionalisierung mit den aromatischen Molekülen ist insbesondere aufgrund der funktionellen Endgruppen zu erwarten, wurde hierbei jedoch nicht beobachtet. Dies ist als erstes Indiz zu werten, dass die Moleküle keine geschlossene und geordnete Monolage ausbilden. Ein vergleichsweise geringes C1s-Signal in XPS- und NEXAFS-Daten attestiert eine niedrige Bedeckung der Oberfläche. Allerdings ist auf Basis des S2p-Signals, dargestellt in Abb. 6.6 (a), auf eine chemische Anbindung der Thiolgruppe bei den drei betrachteten Molekülen zu schließen. Neben dem Ga3s-Signal ist bei etwa 162.4 eV klar ein überlagerndes Schwefelsignal erkennbar, was insbesondere aus dem Vergleich mit den Daten einer



**Abb. 6.6:** (a–c) XPS-Daten von BT (schwarz), OH-BT (orange) und CF<sub>3</sub>-BT (grün) auf GaAs(001)-Oberflächen, hergestellt aus Immersion, im Vergleich mit sauberer Probe (magenta) und ODT-SAM (blau) in Regionen Ga3s/S2p (a), C1s (b) und O1s (c), aufgezeichnet mit  $h\nu = 580$  eV. (d) NEXAFS-Spektren von BT, OH-BT und CF<sub>3</sub>-BT auf GaAs(001)-Oberflächen in der energetischen Region um das Ionisationspotential ( $\theta = 55^\circ$ ).

sauberen (magenta dargestellt) und einer mit ODT-SAM modifizierten GaAs(001)-Oberfläche (blau) hervorgeht. Überdies ist im Übersichtsspektrum (nicht gezeigt) ein Signal bei S2s-Bindungsenergie erkennbar, im Fall von CF<sub>3</sub>-BT weist Intensität bei der F1s-BE auf die Anwesenheit des Moleküls hin.

Betrachtet man die C1s-Signale (b), so fällt deren Zusammensetzung aus mindestens zwei, um etwa 1.5 eV getrennte Subkomponenten auf. Sie konnte bereits zuvor für BT und OH-BT (schwarz, orange) beobachtet werden, allerdings mit weitaus geringerem Ausmaß der Komponente höherer BE, die mit Kohlenstoff in Verbindung mit Schwefel (C–S) oder der Hydroxygruppe (C–OH) oder *Shake-up*-Anregungen assoziiert ist [59, 60, 91, 92, 183, 184]. Ein durch die Fluorierung weit verschobenes Signal um 293 eV [61, 256] fällt im Fall von CF<sub>3</sub>-BT (grün) lediglich gering aus. Diese Beobachtungen implizieren, dass die Moleküle nicht in aufrechter Orientierung in einem dicht gepackten Film vorliegen, darüber hinaus legen sie eine teilweise Oxidation und Dekomposition nahe, nach der statt intakter Moleküle überwiegend C–S-Rümpfe auf der Oberfläche vorliegen. Die Oxidation der Moleküle wird durch einen Blick auf das Sauerstoffsignal (O1s, in Teilbild (c)) bestätigt. Sie äußert sich durch einen Beitrag, der anhand der etwas höheren Bindungsenergie von den dem Substrat zuzuordnenden Oxidspezies um rund 531 bis 532 eV zu unterscheiden ist [60, 92, 252]. Letzte sind überwiegend auf Arsenoxide zurückzuführen, nachdem durch den Ätzprozess nahezu alle oxidierten Galliumspezies entfernt werden konnten (vgl. Abschnitt 6.1). Während entsprechendes Signal der Adlage für das Derivat OH-BT zu erwarten ist [60, 92], unterstützt es im

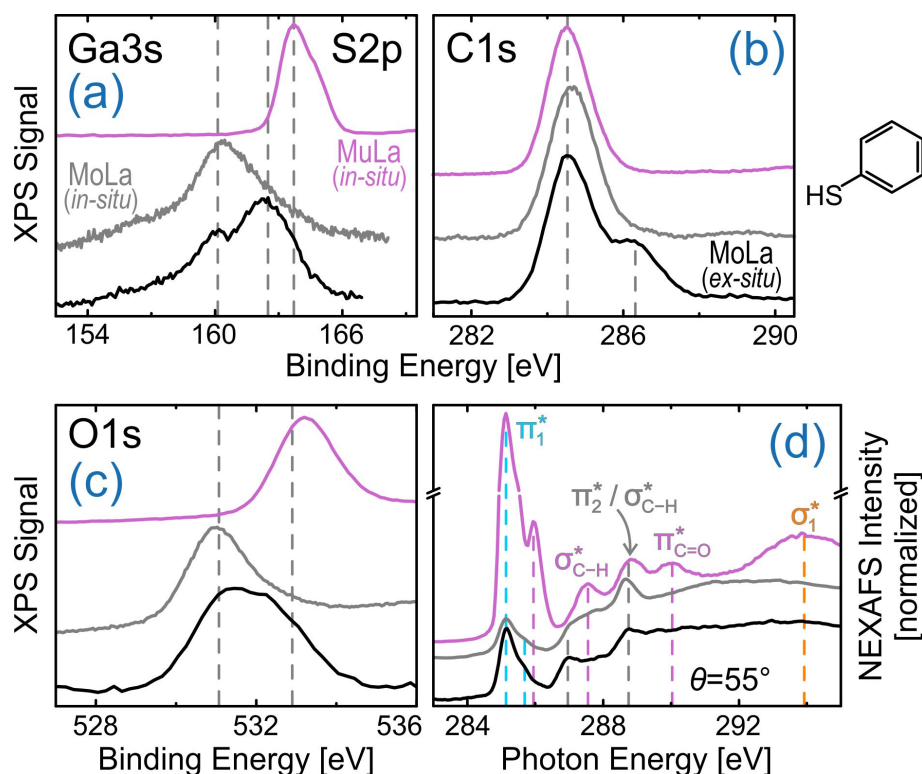
Fall der anderen beiden Moleküle die Annahme einer Moleküloxidation und -dekomposition. Die gering anzunehmende Ordnung der SAM manifestiert sich zudem in der beobachteten Oxidationsanfälligkeit des Substratmaterials nach Funktionalisierung mit der molekularen Dünnschicht. Während ODT hier eine Barriere darstellt, die bei nachträglichem Luftkontakt Oxidation der darunter liegenden GaAs-Oberfläche supprimiert, wurde bei den BT-Derivaten kein effektiver Schutz festgestellt, ähnlich wie bei BDT auf Gold mit Hinblick auf Oxidation der Thiolgruppen beobachtet [14].

Das aromatische Rückgrat der verwendeten Moleküle äußert sich in NEXAFS-Spektren gewöhnlich mit Resonanzen wenige Elektronenvolt unterhalb des Ionisationspotentials, die  $\pi^*$ -Übergängen zugeordnet werden [134, 138]. In der Tat finden diese hier um Photonenenergien von 285 eV Ausprägung, wie an den bei  $\theta = 55^\circ$  aufgezeichneten Daten in Abb. 6.6 (d) zu sehen. Verglichen mit Messungen an BT-(Derivat-)SAMs auf Cu(100) fällt ihre Intensität gering aus, überdies ist ein Unterschied der Signatur mit zunehmender Energie festzustellen [153, 184]. Für BT-SAMs auf Gold wurde in der Vergangenheit allerdings ähnliche Signatur beobachtet [91, 93]. Prägend ist hierbei ein markanter Beitrag um 288.8 eV, der nach Heizen (350 K) noch stärker zur Geltung kommt und sich energetisch etwa mit der Position der Ionisationskante deckt. Er ist jedoch zusätzlich mit einer zweiten  $\pi^*$ -Resonanz oder C–H-Übergängen zu assoziieren [53, 59, 60, 91, 136, 257]. Die intensive Ausprägung impliziert eine partielle Zerstörung der Moleküle, die womöglich durch den Kontakt mit dem reaktiven GaAs hervorgerufen wird, oder eine starke Verunreinigung der Oberfläche. In den Spektren der Derivate sind zusätzlich einige typische, von den BT-Daten abweichende Charakteristika auszumachen, beispielsweise  $\pi^*$ -Resonanzen von an Fluor gebundenem Kohlenstoff um 288 eV oder ein intensivierter Beitrag um 293 eV, der neben  $\sigma_{\text{C-C}}^*$ - auch  $\sigma_{\text{C-F}}^*$ - bzw.  $\sigma_{\text{C-O}}^*$ -Anregungen zugeordnet werden kann [60, 184, 257].

Messungen bei variiertem  $\theta$  zeigen, dass für keines der Moleküle ein linearer Dichroismus ausgeprägt ist, weder um 288.8 eV noch in der führenden  $\pi^*$ -Resonanz. Dies kann einen mittleren Winkel von rund  $55^\circ$  ( $\alpha_m$ ) zwischen  $\sigma^*$ - bzw.  $\pi^*$ -Vektor und Oberflächennormaler repräsentieren – wahrscheinlicher allerdings impliziert es eine Unordnung der Moleküle (oder ihrer Fragmente) auf der Oberfläche.

Um auszuschließen, dass die Ursache unzureichender Filmordnung in der nasschemischen Präparation zu finden ist und Moleküle z. B. bereits in Lösung oxidieren und fragmentieren, wurde BT außerdem aus der Gasphase auf ein GaAs-Substrat aufgebracht (*in situ*). Dies bringt inhärent den Vorteil mit sich, dass die Oberfläche im UHV präpariert und vor der Filmabscheidung analysiert werden kann. Statt durch Ätzen wird sie hier durch Heizen gereinigt, sodass im Vergleich zur nasschemischen Präparation ein kleinerer Anteil an Arsenoxiden zu erwarten ist, allerdings ergänzt durch Galliumoxide. Der Anteil an Kohlenstoffverunreinigungen kann stark reduziert werden und es ist eine insgesamt geringe Passivierung, d. h. hohe Reaktivität der GaAs(001)-Oberfläche, zu erwarten.

Das NEXAFS-Spektrum der Multilage (BT als Dünnschicht aus Gasphase auf gekühltes Substrat aufgebracht) ist in Abb. 6.7 (d) dargestellt (violett). Man erkennt das typische



**Abb. 6.7:** (a–c) XPS-Daten von BT auf GaAs(001)-Oberflächen, hergestellt aus Gasphase (violett, grau) und Immersion (schwarz) in Regionen Ga3s/S2p (a), C1s (b) und O1s (c). (d) NEXAFS-Spektren gleicher Filme ( $\theta = 55^\circ$ ) im energetischen Fenster um das IP.

BT-Spektrum, dominiert von der  $\pi_1^*$ -Resonanz, das allerdings durch zusätzliche Peaks ergänzt ist. Diese sind am ehesten als Signale von C–O- und C=O-assoziierten Übergängen zu interpretieren [59], was eine Oxidation des Moleküls bestätigt, wie sie aus einem prominenten Beitrag im XPS O1s-Signal (c) hervorgeht. Die Thiolgruppe des Moleküls wird in XPS-Daten durch einen Beitrag mit einer S2p<sub>3/2</sub>-Bindungsenergie von 163.6 eV repräsentiert (a), die außer mit Thiol (R–SH) auch mit Diorganodisulfid (R–S–S–R') assoziiert werden kann (vgl. Tab. 4.1). Interessanterweise ist im Energiebereich des C1s-Peaks (b) im Gegensatz zur Beobachtung nach nasschemischer Präparation keine merkliche Aufspaltung zu erkennen, wie es der Stöchiometrie zwischen C–S- und C–C- bzw. C=C-Bindungen eher entspricht.

Beim Aufwärmen der Probe im Vakuum desorbiert die Multilage. Bei der zurückbleibenden Adlage ist auf Basis des Ga3s/S2p-Signals (grau) lediglich geringes Indiz für eine Thiolankopplung auf der GaAs(001)-Oberfläche zu beobachten. Datensätze, die bei geringerer Anregungsenergie und damit höherer Oberflächensensitivität aufgezeichnet wurden (hier nicht gezeigt), belegen die Präsenz einer Thiolatspezies auf der Oberfläche, allerdings liegt demzufolge eine wesentlich geringere Bedeckung vor als bei der aus Lösung adsorbierten BT-SAM (schwarz). Letztes spiegelt sich überdies in einem schwachen NEXAFS-Signal der aromatischen Komponente des Moleküls wider (d). Der geringere Schwefelanteil deckt sich indes mit der wie bei der Multilage beobachteten niedrigen C–S-assoziierten Komponente im lediglich leicht asymmetrischen C1s-Signal (b), vergleichbar mit BT auf Gold [92]. Die Moleküloxidation innerhalb der Monolage liegt auf vergleichbarem Niveau mit der nach Immersion beobachteten,



beurteilt anhand den XPS C1s- und O1s- sowie C1s NEXAFS-Daten. Eine stärker ausgeprägte Komponente bei 288.8 eV und ein kaum ausgeprägter Dichroismus dort und im Bereich von 285 eV implizieren hohe Unordnung sowie eine Zerlegung der Moleküle auf der Oberfläche. Letzte scheint bei der Präparation durch Aufdampfen im Vakuum stärker ausgeprägt als bei nasschemischer Präparation. Dies ist mit der Reaktivität der Oberfläche vor der Filmadsorption erklärbar, da das GaAs(001)-Substrat nach Heizen im Vakuum als sauberer und damit reaktiver anzunehmen ist als nach dem Ätzprozess.

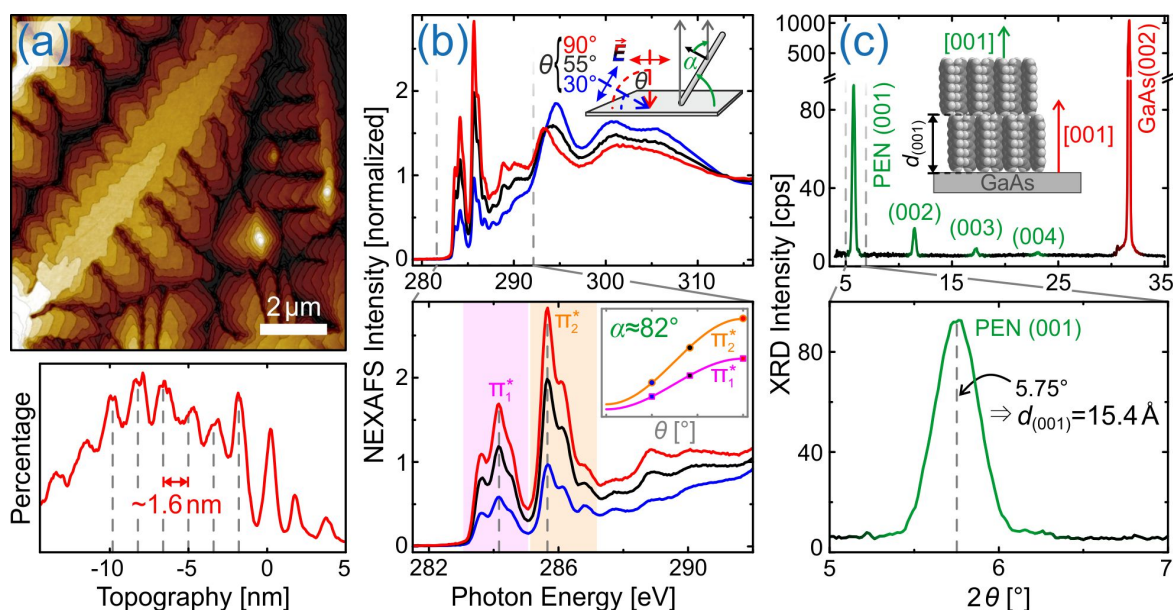
## 6.3 PEN auf GaAs(001)

Nach der Betrachtung von SAMs, in denen Moleküle mit ihrer Ankergruppe chemisch an das Substratmaterial koppeln und durch intermolekulare Wechselwirkungen idealerweise eine wohlorganisierte Monolage ausbilden, wird im Folgenden ein rein van-der-Waals-interagierendes System betrachtet. Wie zuvor beobachtet, ist allerdings auch hier eine starke Einflussnahme des reaktiven Substrats auf das aromatische Gefüge zu erwarten. Bisher ist über das Wachstum von Pentacen auf GaAs(001) nur wenig bekannt – diese Lücke soll hier geschlossen werden.

### 6.3.1 Multilagenwachstum

Zunächst wird das Wachstum eines Dünnschfilms aus mehreren Schichten von PEN auf im Vakuum durch Sputtern und Heizen präpariertes GaAs(001) untersucht (Multilage (MuLa), hier  $d_{\text{nom}} \approx 25 \text{ nm}$  bei  $R$  zwischen 4 und 8 Å/min). In AFM-Aufnahmen der Oberfläche (Topographie), beispielhaft dargestellt in Abb. 6.8 (a), ist das für PEN typische Inselwachstum erkennbar, wobei sich Terrassen ausbilden, die einen Höhenunterschied von etwa 1.6 nm aufweisen (vgl. zugehöriges Histogramm), was in etwa der Länge der molekularen Langachse entspricht. Dies deutet somit auf eine aufrechte Orientierung der PEN-Moleküle im *Herringbone*-arrangierten Film hin, wie es beispielsweise vom Wachstum auf amorphem SiO<sub>2</sub> bekannt ist [36, 37, 67, 134]. Die Beobachtung deckt sich mit sowohl C1s NEXAFS- (b) als auch XRD-Daten (c). In NEXAFS-Spektren, die bei verschiedenen Einfallswinkeln des Röntgenlichts aufgezeichnet sind, zeigt sich ein klar ausgeprägter linearer Dichroismus, der sich im Bereich der führenden  $\pi^*$ -Resonanzen unterhalb der C1s-Ionisationskante umgekehrt verhält wie im  $\sigma^*$ -dominierten Bereich oberhalb des IP. Eine Winkelauswertung auf Basis der Maxima der mit  $\pi^*$ -Übergängen assoziierten Signale liefert sowohl beim Maximum der ersten Resonanzgruppe um eine Photonenenergie von 284 eV ( $\pi_1^*$ , Anregungen ins LUMO [258]), als auch bei der zweiten Gruppe mit einem Maximum um 285.7 eV ( $\pi_2^*$ , LUMO+1 [258]) eine Orientierung des TDMs bezüglich der Oberflächennormalen von etwa 82° (siehe Inset, Fehler inhärent mit  $\pm 5^\circ$  abzuschätzen [134]), analog zu PEN-Dünnschichten auf SiO<sub>2</sub>-Oberflächen [37, 134]. Die Übereinstimmung beider Werte impliziert, dass in diesem Energiebereich weder ein nennenswerter Beitrag von  $\sigma^*$ -Resonanzen, die ein entgegenwirkendes Dichroismusverhalten aufweisen, vorliegt, noch ein merklicher Untergrund. Sie betont damit die Eindeutigkeit der Auswertung für aromatische Systeme im Gegensatz zu Aliphaten (vgl. Kap. 5). Die beobachtete, bezüglich der Oberflächennormalen nahezu senkrechte Orientierung der  $\pi^*$ -TDMs, die wiederum orthogonal zur Molekülebene orientiert sind,

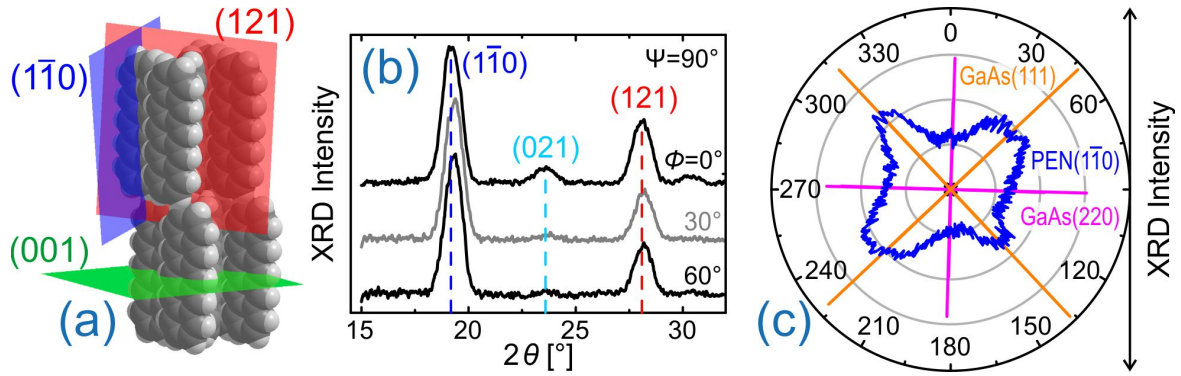




**Abb. 6.8:** (a) AFM-Topographiebild mit Histogramm eines PEN-Films auf GaAs(001), dazu (b) C1s NEXAFS-Spektren, aufgezeichnet bei verschiedenen  $\theta$  (vgl. Inset), und (c) XRD-Diffraktogramm mit vergrößerter Darstellung des PEN(001)-Peaks.

ist kohärent mit XRD-Daten (c), die auf eine molekulare Packung mit beinahe vollständig aufgerichteter molekularer Langachse schließen lassen. Das starke PEN(001)-Signal um  $2\theta \approx 5.75^\circ$  spiegelt nach Gl. (3.7) einen Lagenabstand von etwa 1.54 nm wider, wie er für die für diese Filmdicke erwartete Dünnschichtphase charakteristisch ist [36, 37, 66, 67]. Aus dem GaAs(002)-Substratpeak, der hier aufgrund der verglichen mit photoelektronenspektroskopischen Techniken geringeren Oberflächensensitivität stark ausgeprägt ist, bestätigt sich mittels Bragg-Gleichung die Gitterkonstante von etwa 565 pm [40].

Nach bisheriger Beschreibung unterscheidet sich das auf GaAs(001) beobachtete Multilagenwachstum nicht von dem auf amorpher SiO<sub>2</sub>-Oberfläche. Einige AFM-Aufnahmen implizieren allerdings über lateral ausgeprägte Bereiche eine Vorzugsrichtung der Terrassenkanten, wie es in oben präsentierter Abbildung linke und rechte Bildhälfte jeweils erahnen lassen. Um diese azimuthale Anisotropie zu untersuchen und in Bezug zur Substratorientierung zu setzen, wurden XRD-Messungen in *In-plane*-Geometrie durchgeführt. Um das Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu erhöhen, wurde hierzu eine mit nominell etwa 140 nm weitaus dickere Schicht verwendet ( $R > 10 \text{ Å/min}$ ), in der PEN im Wesentlichen in der Dünnschichtphase und zu lediglich geringem Teil in der Campbell-Phase vorliegt. Sowohl für das Substrat als auch für die PEN-Adlage können unter schrägem Einfall typische Seitenebenen analysiert werden. Dazu bieten sich verschiedene Netzebenen an, wie aus den in Abb. 6.9 (b) dargestellten unter streifenförmigem Einfall ( $\Psi = 90^\circ$ ) gemessenen  $\theta$ - $2\theta$ -Scans und zugehöriger Kristallstruktur (a) erkennbar ist. Zur Analyse der Abhängigkeit der Signalintensität von der azimuthalen Orientierung der Oberfläche, die hierin beispielhaft bei drei Winkeln  $\phi$  repräsentiert wird, wird der intensive PEN(1 $\bar{1}$ 0)-Peak herangezogen. Für entsprechende Ebene ist die Bragg-Bedingung für Werte von  $2\theta = 19.237^\circ$  und  $\Psi = 87.3^\circ$  optimal erfüllt (hier  $\Psi = 90^\circ$  gewählt).



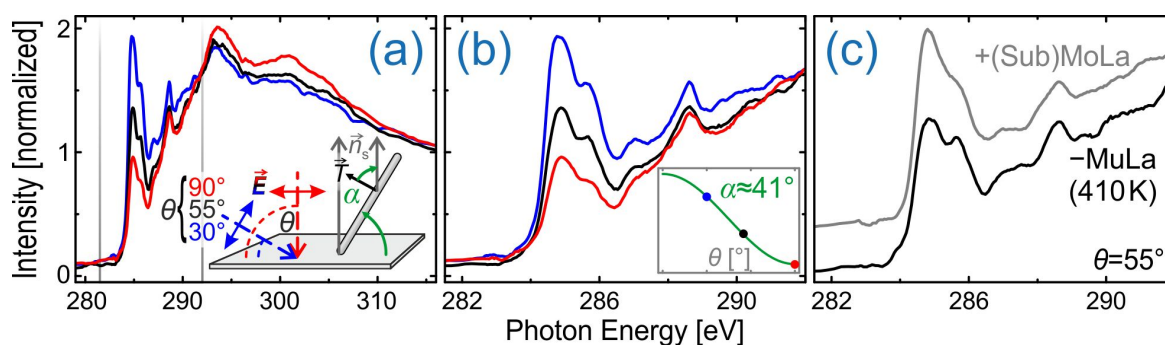
**Abb. 6.9:** (a) Grafik zur Erläuterung von Ebenen in der PEN-Dünnschichtphase und (b) *In-plane*-Scans eines PEN-Dünnschichtfilms auf GaAs(001) bei  $\Psi = 90^\circ$  und drei verschiedenen Winkeln  $\phi$ . (c)  $\phi$ -Scans für PEN(110) (blau) sowie die Substratreflexe GaAs(220) (magenta) und GaAs(111) (orange).

Während der einkristalline GaAs-Wafer im  $\phi$ -Scan (c) scharfe Reflexe aufweist, die klar eine vierzählige Substratsymmetrie widerspiegeln, wobei die GaAs(111)- ( $2\theta = 27.4^\circ$ ;  $\Psi = 54.73^\circ$ ) und die GaAs(220)-Ebene ( $45.4^\circ$ ;  $45^\circ$ ) um  $45^\circ$  gegeneinander verschoben sind, äußert sich eine solche Symmetrie in der Adlage mit lediglich geringer Ausprägung. Die Ursache dieser Intensitätsvariation ist allerdings weniger auf eine ungewöhnliche, präferentielle Orientierung der PEN-Filme mit ihrer (110)- entlang des darunterliegenden GaAs(111)-Ebene zurückzuführen als vielmehr auf Rauschen und einen messungsbedingten Ausleuchtungseffekt. Denn aufgrund der gewählten Messgeometrie erstreckt sich der Röntgenstrahl über die gesamte Probenbreite, was aufgrund der rechteckigen Probengestalt allein aufgrund des jeweiligen Messvolumens eine die vierzählige Symmetrie unterstützende Signalvariation mit  $\phi$  induziert. Eine Vorzugsrichtung im Wachstum würde sich außerdem in schärferen Peaks im  $\phi$ -Scan äußern. Darüber hinaus wäre in den in (b) dargestellten  $\theta$ - $2\theta$ -Scans für verschiedene  $\phi$  eine signifikante Variation im Verhältnis von Peakintensitäten, die unterschiedlichen nicht-parallelen Seitenflächen zuzuordnen sind, zu erwarten, bis hin zur Auslöschung eines Peaks (auch wenn es sich hier jeweils um Überlagerungen von Signalen mehrerer Ebenen handelt). Somit ist die aufgrund von AFM-Abbildungen vermutete präferentielle Orientierung der PEN-Inseln auf dem GaAs(001)-Substrat mittels XRD-Daten nicht zu belegen, gleichzeitig eine Amorphisierung der Oberfläche durch rigoroses  $\text{Ar}^+$ -Ionenbombardement, wie es bei der Analyse mittels LEED zu befürchten ist (vgl. Abb. 6.2), nicht auszuschließen.

Alternativ zu durch Zyklen von Sputtern und Heizen gereinigte GaAs(001)-Oberflächen wurden Substrate verwendet, auf die nach epitaktischem Aufwachsen einer zusätzlichen GaAs-Schicht ohne zwischenzeitlichen Luftkontakt (vielversprechende LEED-Muster) PEN-Dünnschichtfilme aufgebracht wurden. Darauf folgende XPS- und NEXAFS-Messungen an diesen, die nach Transfer mit kurzzeitigem Luftkontakt durchgeführt wurden, lieferten allerdings keine kohärenten Ergebnisse, und finden darum hier nicht weiter Beachtung.

### 6.3.2 Monolagenwachstum

Während im Fall der überdeckenden Multilage das Substrat sowie insbesondere die Grenzfläche zwischen Organik und Anorganik für photoelektronenspektroskopische Techniken verborgen bleibt, wird ein Blick auf ebendiese durch Betrachtung einer Monolage ermöglicht. An der Grenzfläche laufen potentiell Reaktionen ab und hier wird die Filmcharakteristik bereits vorherbestimmt, dazu werden Effekte wie Ladungstransfer zwischen beiden Materialien an dieser Kontaktfläche maßgeblich beeinflusst. Das Zurückbleiben einer Moleküllage auf dem Substrat nach Heizen auf Temperaturen oberhalb der nominellen Desorptionstemperatur des Dünnsfilms (vgl. Abb. 3.11) lässt auf eine Interaktion zwischen HL-Substrat und organischer Schicht schließen, die die Stärke der van-der-Waals-Wechselwirkung („Physisorption“) übersteigt. In der Tat zeigen NEXAFS-Daten die Präsenz von Molekülen auf GaAs(001) in einer dünnen Lage nach Heizen eines PEN-Dünnsfilms auf 410 K. Ähnliches wird für das Acen auf Au(111)-Oberflächen beobachtet, wohingegen auf amorphem wechselwirkungsarmem SiO<sub>2</sub> die organische Adlage bei dieser Temperatur vollständig desorbiert [152]. Die chemisorbierte Monolage (MoLa) weist im Vergleich zur Multilage eine stark variierte NEXAFS-Signatur auf, wie aus Abb. 6.10 (a) hervorgeht (vgl. mit Abb. 6.8 (b)), die von der Kopplung des aromatischen Systems mit dem Substrat herrührt [138]. Die Verzerrung und energetische Verbreiterung der Molekülorbitale bewirkt beispielsweise, dass die Resonanzpeaks, die Anregungen in das LUMO und LUMO+1 zugeordnet werden [258], verschmieren und ein breites Signal mit einem Maximum um 284.9 eV formen. Es kann aufgrund seiner energetischen Lage erneut  $\pi^*$ -Übergängen zugeordnet werden, allerdings steht das TDM nicht notwendigerweise senkrecht auf der Molekülebene [37]. Bei Aufzeichnung mit verschiedenen Einstrahlwinkeln  $\theta$  stellt man einen linearen Dichroismus fest, der inverser Natur zu dem der Multilage ist. Die quantitative Auswertung liefert einen TDM-Winkel  $\alpha$  von etwa 41°, was eine wesentlich flachere Orientierung der Moleküle als in der Multilage impliziert.

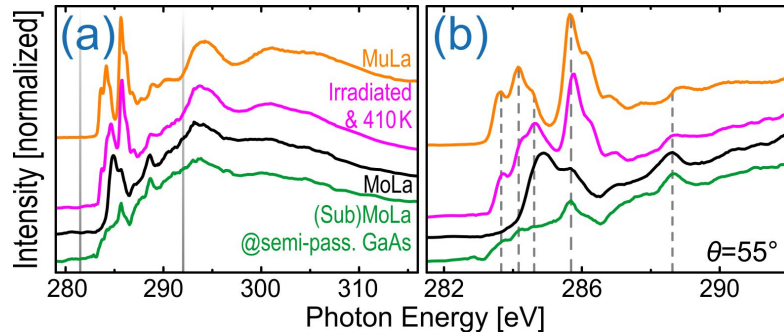


**Abb. 6.10:** NEXAFS-Daten von PEN auf GaAs(001) bei verschiedenen  $\theta$  nach Heizen eines Dünnsfilms auf 410 K in (a) breitem Energiefenster um die C1s-Kante und (b) Region der ersten  $\pi^*$ -Anregungen. (c) Gegenüberstellung der Signaturen bei  $\theta = 55^\circ$  für eine durch Desorption der Multilage generierte Monolage (schwarz) sowie einer Submonolage, die *in situ* auf sauberes Substrat abgeschieden wurde (grau).

Dennoch fällt der Winkel unerwartet groß aus, nimmt man eine flach liegende Orientierung der Moleküle an, wie es bei ähnlich modifizierter NEXAFS-Signatur bei der Adsorption einer PEN-Monolage auf Au(111) vorliegt [37]. Eine mögliche Erklärung

stellt ein durch den Beschuss mit  $\text{Ar}^+$ -Ionen ausgelöstes Aufrauen der Oberfläche auf mesoskopischer Skala dar, entlang deren Profil die Moleküle adsorbieren. Ebenso ist lokale Unordnung denkbar, die durch nicht-abgesättigte Bindungen oder punktuelle, willkürlich verteilte Defekte im GaAs-Substrat induziert wird [33–35]. Weiter kann eine dadurch bedingte teilweise Dekomposition des PEN nicht ausgeschlossen werden, wie es das verstärkte Hervortreten der Resonanz um 288.6 eV impliziert, das ähnlich bereits bei ODT- und BT-SAMs auf GaAs(001)-Oberflächen beobachtet wurde (siehe oben) und sich mit weiterem Heizen des Films manifestiert (stabil bis über 550 K). Alternativ ist das Annehmen einer liegenden *Herringbone*-Struktur möglich, die trotz zum Substrat parallel orientierter molekularer Langachse einen effektiven mittleren TDM-Winkel von  $45^\circ$  zur Folge hat, wie es beispielsweise für Perfluoropentacen auf KCl(100) beschrieben ist [134]. Dieser Ansatz steht allerdings nicht im Einklang mit der starken Modifikation der NEXAFS-Signatur.

Um indes auszuschließen, dass es sich um einen Effekt handelt, der durch das Heizen des Films hervorgerufen wird, wurde vergleichend eine (nominelle) Submonolage von PEN auf sauberem GaAs(001) deponiert und analysiert ( $d_{\text{nom}} = 1.1 \text{ \AA}$ ,  $R \approx 1.0 \text{ \AA/min}$ ). Das bei magischem Anregungswinkel aufgezeichnete NEXAFS-Spektrum ist in Abb. 6.10 (c) dargestellt (grau) und weist eine vergleichbare Signatur zu der der Monolage auf, die nach Desorption der Multilage erhalten wurde (schwarz). Eine Analyse des linearen Dichroismus, der für die als solche aufgebraachte Submonolage ebenso beobachtet wird, liefert einen durchschnittlichen TDM-Winkel von etwa  $40^\circ$ , im Einklang mit dem oben bestimmten. Lediglich der markante Beitrag um 288.6 eV sticht im Verhältnis zu den vorgelagerten  $\pi^*$ -Resonanzen im Fall des Spektrums der geheizten Probe weiter hervor – ein Trend, der wie erwartet für nachfolgende Heizschritte verstärkt beobachtet wird.



**Abb. 6.11:** NEXAFS-Spektren ( $\theta = 55^\circ$ ) von PEN-Dünnschichten auf GaAs(001): Multilage (orange), Multilage nach Heizen auf 410 K mit (magenta) und ohne vorherige Röntgenbestrahlung (schwarz), sowie Submonolage auf teils passiviertem Substrat (grün). Darstellung in (a) Übersicht und (b) Region der primären  $\pi^*$ -Anregungen.

An der Stelle sei darauf hingewiesen, dass eine Modifikation der NEXAFS-Signatur ebenso durch die Auswirkungen von Röntgenstrahlung induziert werden kann, wie die Gegenüberstellung in Abb. 6.11 zeigt. So liefert die Messung nach Desorption der Multilage ohne Variation des Messorts auf der Oberfläche ein Spektrum (magenta), das sich sowohl von dem der physisorbierten Multilage (orange) als auch dem der chemisorbierten Monolage (schwarz) unterscheidet und sich nicht aus einer Superposition beider ergibt. Genau Letztes lässt sich im Gegensatz dazu bei einer PEN-Submonolage



beobachten, die auf einer teils passivierten GaAs(001)-Oberfläche abgeschieden ist ( $d_{\text{nom}} = 1.3 \text{ \AA}$ ,  $R \approx 1.2 \text{ \AA/min}$ , grüne Kurve). Diese wurde in dieser Studie durch nicht vollständig entfernte Metalloxide und Kohlenstoffreste an der Oberfläche simuliert (Präparation mittels Heizen im Vakuum). Gleicher Passivierungseffekt wird durch die Monolagenadsorption selbst bewirkt, die Wachstum von PEN in Schichten mit aufrechter Molekülorientierung ermöglicht, so wie man es bei amorphem  $\text{SiO}_2$  als Substrat beobachtet. Entgegen anderer Studien [33, 35] zeigt sich somit ein durch die Chemisorption der ersten Lage nicht verhindertes geordnetes Wachstum. Es bleibt indes zu untersuchen, inwieweit sie Auswirkungen auf die optischen Eigenschaften und den Elektronentransfer zwischen Halbleitersubstrat und organischem Film hat.

## 6.4 Zusammenfassung des Kapitels

Auf Basis überwiegend photoelektronenspektroskopischer Messungen wurde die Ausbildung von SAMs auf GaAs(001)-Oberflächen untersucht. Im Vergleich mit Goldoberflächen stellt die Vorbereitung des Substratmaterials hier einen komplexeren Aspekt dar, da die saubere Oberfläche reaktiv ist und folglich anfällig für Oxidation und unerwünschte Adsorption von Kontaminationen. Dies ist insbesondere bei nasschemischer Präparation organischer Schichten als Herausforderung zu sehen, wobei Arbeit unter Luftausschluss unentbehrlich ist. Das Substrat wird üblicherweise mit einem Ätzschritt aktiviert, z. B. mit  $\text{NH}_4\text{OH}$ , womit Metalloxide effektiv entfernt werden können. Es stellte sich allerdings heraus, dass ein Anteil der oberflächlichen Arsenoxide zurückbleibt und sich kohlenstoffhaltige Rückstände nicht vermeiden lassen. Sie wirken sich nachteilhaft auf die Ausbildung von Thiol-SAMs aus, die hier weniger stark als auf Gold ankoppeln und somit geringere Fähigkeit erwarten lassen, Fremdadsorbate zu verdrängen. Zusätzliches Heizen im Vakuum verbessert die Substratreinheit auf etwa komplementäre Weise, sodass eine Kombination beider Prozessschritte zu empfehlen ist. Zwar führen ausgiebiges Ionenätzen im Wechsel mit Heizen zur vollständigen Entfernung der Oberflächenoxide und organischen Rückstände, allerdings ist hier der Erhalt der Kristallinität der (001)-Oberfläche nicht garantiert.

Aliphatische ODT-Moleküle können sich auf sauberen GaAs(001)-Oberflächen in einer wohlgeordneten SAM formieren, in der die Moleküle aufrecht orientiert sind und das darunter liegende Substrat vor weiterer Oxidation schützen. Im Gegensatz dazu konnte bei dem teilaromatischen Benzolthiol und Derivaten davon auf lediglich geringe Bedeckung und keine ausgeprägte Ordnung rückgeschlossen werden, sowohl nach Präparation aus Immersion als auch aus Gasphase. Entsprechend sind die Adlagen nicht in der Lage, nachträgliche Oxidation des Substratmaterials zu verhindern. Die Daten weisen überdies auch abseits der Ankergruppe auf eine starke Wechselwirkung der Moleküle mit dem Substrat hin, bis hin zu deren möglicher Dissoziation.

Um diese Art von Wechselwirkung zu adressieren, wurden Filme des vollkonjugierten Moleküls Pentacen auf GaAs(001)-Oberflächen charakterisiert. In der Multilage stellt man eine Adsorption in der Dünnschichtphase fest, wobei die molekulare Langachse nahezu senkrecht zur Oberfläche orientiert ist, vergleichbar mit dem Wachstum auf

amorpher nativ oxidierter Siliziumoberfläche. Eine durch mikroskopische Daten implizierte Vorzugsrichtung der Inselkanten relativ zu den Kristallorientierungen im Substrat konnte spektroskopisch nicht belegt werden. Die unterste Lage indes weist eine starke Wechselwirkung mit der GaAs(001)-Oberfläche auf, wie sich sowohl nach Desorption der Multilage als auch Deponierung einer Submonolage zeigt. Eine dadurch induzierte Unordnung oder gar ein Verlust der molekularen Integrität sind denkbar, wie es in der Vergangenheit bereits für die Adsorption andere Moleküle geschlussfolgert wurde und für Aromaten eher zu erwarten ist als für aliphatische Moleküle. Ein geordnetes Wachstum der nächsten Lagen vermag diese Schicht allerdings nicht zu verhindern.





Für die Detektion biochemischer Spezies in einer Lösung gibt es verschiedene Konzepte. Eines davon ist das des photoelektrochemischen Sensors, in dem eine Veränderung des Photostroms die Konzentration des Analyts widerspiegelt. Die Strommessung erlaubt hohe Sensitivität, das Einbringen biologischer Komponenten wie Enzymen im Sensordesign ermöglicht hohe biologische Selektivität. Aus dem schichtweisen Aufbau des Systems ergeben sich mehrere Grenzflächen zwischen verschiedenartigen Materialien. Insbesondere hier sind die stattfindenden Prozesse noch nicht vollends verstanden. So ist dieser Studie zum Ziel gesetzt, einige dieser Lücken zu schließen. Dafür wurde auf Modellsysteme zurückgegriffen, die es ermöglichen, ausgewählte Aspekte zu isolieren und gezielt zu adressieren.

In einem ersten Schritt wurden Studien zu der Schicht im Sensordesign durchgeführt, die die Basiselektrode mit den Quantenpunkten, in denen die für einen Stromfluss benötigten Ladungsträger mittels Irradiation generiert werden, verbrücken. Sie wird üblicherweise auf Basis einer selbstassemblierenden Monolage aus Molekülen mit zwei randständigen Thiolgruppen realisiert (Dithiol-SAMs) und ihr kommt hinsichtlich der Performance des Sensors wesentliche Bedeutung zu. Im vorliegenden Fall wurden von Stilbendithiol ausgebildete SAMs in ihrer mikroskopischen Struktur mithilfe komplexer Messtechniken charakterisiert. Während sie lokal in wohlgeordneter Struktur vorliegen, lassen sie langreichweitige Ordnung vermissen, vermutlich aufgrund sterischer Spannungen. Überdies stellte sich eine hohe Empfindlichkeit der Filme heraus, die die Präparationsbedingungen für eine wohlgeordnete Lage auf einen vergleichsweise engen Parameterraum beschränken. Im Hinblick auf die thermische Stabilität der SAM wurde eine hohe Desorptionstemperatur festgestellt, die auf eine starke intermolekulare Wechselwirkung rückschließen lässt und nach Bestrahlung mit Röntgenlicht zudem mit einer Querverlinkung der molekularen Rückgrate zu begründen ist.

Trotz intensiver Bemühungen konnte bis zuletzt kein Rezept gefunden werden, über das sich mit hoher Reproduzierbarkeit wohl definierte StDT-SAMs präparieren lassen. Die Anfälligkeit gegenüber Oxidation wurde hierbei als eine grundlegende Herausforderung identifiziert, insbesondere hinsichtlich der erstrebten Anwendung in wässriger Umgebung, da die stabile Immobilisierung einer Schicht aus Nanopartikeln erfordert, dass freie Thiolgruppen an der Oberfläche zur Verfügung stehen. Der genaue Ankopplungsmechanismus bleibt indes weiterhin unverstanden, zumal auch die NPs eine Varianz in ihrer ursprünglichen Qualität aufweisen und von Alterungseffekten betroffen sind. Dies wirkt sich wiederum negativ auf die Zuverlässigkeit elektrochemischer Messungen aus. Es konnte somit gezeigt werden, dass das schlichte gewöhnlich gezeichnete Schemabild nicht zutrifft und das Wechselspiel zwischen der Linkerschicht und der Ligandenhülle der NPs tieferer Berücksichtigung bedarf. Die Effizienz und Stabilität der Ankopplung könnte über Quantifizierung der Massenzunahme während der Inkubation mittels QCM-D-Messungen in flüssiger Umgebung ermittelt werden. Weiter ist der effektive Ladungstransport durch die Linkerschicht erstrebenswert, wie er beispielsweise mittels

STM oder Strom-Spannungs-Mikroskopie (*current sensing* (CS-)AFM) an ausgewählten immobilisierten QDs messbar wäre. Damit wird gleichzeitig ein möglicher Transport innerhalb der Lage adressiert, der mitunter die laterale Auflösung des lichtadressierbaren Sensors limitiert. Diese ist aktuell allerdings primär über die mangelnde Homogenität innerhalb der Elektrodenkompartimente gegeben. Prozessier- und Definierbarkeit fixierter, dünner und lateral begrenzter QD- oder Enzymadlagen sind Voraussetzung für einen zuverlässig anwendbaren Multianalysensor, wobei ein Kompromiss zwischen eingesetzter Materialmenge, räumlicher Auflösung und ausreichend hohem Messsignal zu finden ist. Zu diesem Zweck ist das Mittel der Strukturierung zu optimieren.

Ganz andere Möglichkeiten bietet indes der Einsatz eines halbleitenden Substratmaterials. Hier wurden am Beispiel von Galliumarsenid Wachstum und Qualität darauf adsorbierter organischer Schichten untersucht, die auf unterschiedliche Weise mit dem Substrat wechselwirken. Während Alkanthiole auf GaAs(001)-Oberflächen wohlgeordnete SAMs auszubilden vermögen, verhält sich dies bei Benzolthiol und dessen Derivaten anders, wie es eine geringe Bedeckung sowie vermutlich isotrope Orientierung widerspiegeln. NEXAFS-Daten implizieren überdies eine nennenswerte Interaktion des Rückgrats mit dem Substrat. Diese zeigt sich ebenso für die starke Kopplung der ersten Lage eines Films des polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffs Pentacen verantwortlich. Auf Grundlage dieser besonders geordneten, möglicherweise dissoziierte Moleküle enthaltenden Schicht beobachtet man für die Multilage Wachstum in der Dünnschichtphase, das dem auf amorphem Templat gleichkommt.

Gewonnene Erkenntnisse können als Ausgangspunkt für weitere Studien zur Funktionalisierung von Halbleitern herangezogen werden. Interessant ist beispielsweise der Einfluss der Ankopplung von QDs auf (passivierter) GaAs-Oberfläche auf deren optoelektronischen Eigenschaften. Ferner ist die Realisierung SAM-vermittelter HEMT-Strukturen denkbar, des Weiteren der Transfer auf andere Substratmaterialien wie GaP, CdS oder CdSe, die durch andere Charakteristika wie z. B. eine höhere Bandlücke [41] den Raum der Möglichkeiten erweitern.

Die konkrete Anwendung in den Hintergrund rückend, wurde am Beispiel eines weit verbreiteten Modellsystems vertiefende Arbeit zur experimentellen Methode NEXAFS durchgeführt, die häufig zur Analyse einer SAM im Hinblick auf die mittlere Orientierung der Moleküle herangezogen wird. Mithilfe theoretischer Modellierung auf Basis quantenchemischer Berechnungen wurde mikroskopisches Verständnis über die elektronischen Übergänge an der C1s-Kante gewonnen, die den spektroskopischen Daten zugrunde liegen. Einem Quasi-Kontinuum verschiedenartiger Resonanzen im Bereich oberhalb des Ionisationspotentials stehen unterhalb dessen separierte Gruppen von Resonanzen gleicher Orientierung gegenüber, die gemischten Rydberg-/Valenz-Charakter aufweisen. Entgegen bisheriger Annahmen finden sich allerdings auch hier zusätzliche Linien mit anderen TDMS, die vor allem durch die randständigen Anregungszentren induziert sind. Dies berücksichtigend wurde eine alternative Routine zur Bestimmung der Orientierung aliphatischer Moleküle auf einer Oberfläche entwickelt, die neben der Neigung der Langachse deren Verdrehung sowie das Arrangement benachbarter Spezies miteinbezieht. Die Ergebnisse implizieren, dass für die modellhafte Au(111)-Oberfläche

der üblicherweise erhaltene Tiltwinkel nach unten zu korrigieren ist. Er weicht stark von dem Wert ab, den man für polykristalline Substrate erhält, wie sie für elektronische Bauteile verwendet werden. Dies betont erneut die Dualität zwischen Modellsystem und Anwendung.

Für die Zukunft gilt es, die Resultate der beispielhaft für ODT durchgeführten Betrachtungen zu verallgemeinern, um ein etablierungsfähiges und robustes Modell zu erhalten. Dies ist bei Alkanthiolen primär durch die Berücksichtigung der Moleküllänge zu entwickeln, ein Verständnis der Auswirkungen alternativer Terminierungen sowie der Thiolatbindung an das Substrat auf das elektronische System des Moleküls erfordert allerdings weitergehende Untersuchungen. Darüber hinaus ist ein Abgleich mit semi- oder perfluorierten Alkanen von Interesse, deren aus  $\text{CF}_2$ -Einheiten bestehenden Kette im Gegensatz zu Kohlenwasserstoffen eine Torsion aufweist [61, 256].

Trotz einiger verbleibender Baustellen stimmt die hierin im Weiteren demonstrierte prinzipielle Machbarkeit des Multianalysensors optimistisch. Eine Integration der mithilfe vereinfachter Systeme auf verschiedenen Teilgebieten gewonnenen Erkenntnisse, die aus dem Konzept des lichtadressierbaren Biosensors abgeleitet sind, erlaubt einen stetig wachsenden Grad an Komplexität in der letztendlichen Anwendung. Die Arbeit liefert damit einen kleinen, doch wichtigen Beitrag auf dem Weg zu LOC-Bauteilen, mit denen effizient und nachhaltig biologische Analyte aus Lösung detektiert werden können.



# Literaturverzeichnis

- [1] C. D. Chin, V. Linder und S. K. Sia. „Lab-on-a-chip devices for global health: Past studies and future opportunities“. *Lab Chip* **7** (2007), S. 41–57.
- [2] N. K. Chaki und K. Vijayamohan. „Self-assembled monolayers as a tunable platform for biosensor applications“. *Biosens. Bioelectron.* **17** (2002), S. 1–12.
- [3] N. J. Ronkainen, H. B. Halsall und W. R. Heineman. „Electrochemical biosensors“. *Chem. Soc. Rev.* **39** (2010), S. 1747.
- [4] I. Willner, R. Baron und B. Willner. „Integrated nanoparticle–biomolecule systems for biosensing and bioelectronics“. *Biosens. Bioelectron.* **22** (2007), S. 1841–1852.
- [5] Z. Yue, F. Lisdat, W. J. Parak, S. G. Hickey, L. Tu et al. „Quantum-Dot-Based Photoelectrochemical Sensors for Chemical and Biological Detection“. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **5** (2013), S. 2800–2814.
- [6] D. G. Hafeman, J. W. Parce und H. M. McConnell. „Light-addressable potentiometric sensor for biochemical systems“. *Science* **240** (1988), S. 1182–1185.
- [7] E. P. A. M. Bakkers, A. L. Roest, A. W. Marsman, L. W. Jenneskens, L. I. de Jong-van Steensel et al. „Characterization of Photoinduced Electron Tunneling in Gold/SAM/Q-CdSe Systems by Time-Resolved Photoelectrochemistry“. *J. Phys. Chem. B* **104** (2000), S. 7266–7272.
- [8] I. Willner, F. Patolsky und J. Wasserman. „Photoelectrochemistry with Controlled DNA-Cross-Linked CdS Nanoparticle Arrays“. *Angew. Chem. Int. Ed.* **40** (2001), S. 1861–1864.
- [9] E. Katz, M. Zayats, I. Willner und F. Lisdat. „Controlling the Directions of Photocurrents by Means of CdS Nanoparticles and Cytochrome c-Mediated Biocatalytic Cascades“. *Chem. Commun.* (2006), S. 1395–1397.
- [10] C. Stoll, C. Gehring, K. Schubert, M. Zanella, W. J. Parak et al. „Photoelectrochemical signal chain based on quantum dots on gold—Sensitive to superoxide radicals in solution“. *Biosens. Bioelectron.* **24** (2008), S. 260–265.
- [11] S. Guo und S. Dong. „Biomolecule-nanoparticle hybrids for electrochemical biosensors“. *Trends Anal. Chem.* **28** (2009), S. 96–109.
- [12] J. Tanne, D. Schäfer, W. Khalid, W. J. Parak und F. Lisdat. „Light-Controlled Bioelectrochemical Sensor Based on CdSe/ZnS Quantum Dots“. *Anal. Chem.* **83** (2011), S. 7778–7785.
- [13] M. Riedel, G. Göbel, A. M. Abdelmonem, W. J. Parak und F. Lisdat. „Photoelectrochemical Sensor Based on Quantum Dots and Sarcosine Oxidase“. *ChemPhysChem* **14** (2013), S. 2338–2342.
- [14] W. Khalid, M. El Helou, T. Murböck, Z. Yue, J.-M. Montenegro et al. „Immobilization of Quantum Dots via Conjugated Self-Assembled Monolayers and Their Application as a Light-Controlled Sensor for the Detection of Hydrogen Peroxide“. *ACS Nano* **5** (2011), S. 9870–9876.
- [15] N. Sabir, N. Khan, J. Völkner, F. Widdascheck, P. del Pino et al. „Photo-electrochemical Bioanalysis of Guanosine Monophosphate Using Coupled Enzymatic Reactions at a CdS/ZnS Quantum Dot Electrode“. *Small* **11** (2015), S. 5844–5850.



- [16] Y. Qiu, Y. Hu, G. Dong, L. Wang, J. Xie et al. „H<sub>2</sub>O effect on the stability of organic thin-film field-effect transistors“. *Appl. Phys. Lett.* **83** (2003), S. 1644–1646.
- [17] D. Li, E.-J. Borkent, R. Nortrup, H. Moon, H. Katz et al. „Humidity effect on electrical performance of organic thin-film transistors“. *Appl. Phys. Lett.* **86** (2005), S. 042105.
- [18] H. Yang, L. Yang, M.-M. Ling, S. Lastella, D. D. Gandhi et al. „Aging Susceptibility of Terrace-Like Pentacene Films“. *J. Phys. Chem. C* **112** (2008), S. 16161–16165.
- [19] M. Lange. *Strategisches Content Marketing: Der Content Radar: Die Dimensionen des Nutzen*. Hrsg. von talkabout consulting. 2015. URL: <https://de.slideshare.net/talkabout/der-content-radar> (besucht am 6. Juli 2018).
- [20] A. Ulman. „Formation and Structure of Self-Assembled Monolayers“. *Chem. Rev.* **96** (1996), S. 1533–1554.
- [21] F. Schreiber. „Structure and growth of self-assembling monolayers“. *Prog. Surf. Sci.* **65** (2000), S. 151–257.
- [22] J. C. Love, L. A. Estroff, J. K. Kriebel, R. G. Nuzzo und G. M. Whitesides. „Self-Assembled Monolayers of Thiolates on Metals as a Form of Nanotechnology“. *Chem. Rev.* **105** (2005), S. 1103–1170.
- [23] M. Kind und C. Wöll. „Organic surfaces exposed by self-assembled organothiol monolayers: Preparation, characterization, and application“. *Prog. Surf. Sci.* **84** (2009), S. 230–278.
- [24] C. Vericat, M. E. Vela, G. Benítez, P. Carro und R. C. Salvarezza. „Self-assembled monolayers of thiols and dithiols on gold: new challenges for a well-known system“. *Chem. Soc. Rev.* **39** (2010), S. 1805–1834.
- [25] X. Li und V. Ramamurthy. „Electron transfer reactions within zeolites: Photooxidation of stilbenes“. *Tetrahedron Letters* **37** (1996), S. 5235–5238.
- [26] J. Völkner, M. Klues und G. Witte. „Assignment of NEXAFS Resonances in Alkanethiols and Their Implication on the Determination of Molecular Orientation of Aliphatic SAMs“. *J. Phys. Chem. C* **122** (2018), S. 16810–16820.
- [27] C. Bock, D. V. Pham, U. Kunze, D. Käfer, G. Witte et al. „Improved morphology and charge carrier injection in pentacene field-effect transistors with thiol-treated electrodes“. *J. Appl. Phys.* **100** (2006), S. 114517.
- [28] C. Bock, D. V. Pham, U. Kunze, D. Käfer, G. Witte et al. „Influence of anthracene-2-thiol treatment on the device parameters of pentacene bottom-contact transistors“. *Appl. Phys. Lett.* **91** (2007), S. 052110.
- [29] T. Mimura, S. Hiyamizu, T. Fujii und K. Nanbu. „A New Field-Effect Transistor with Selectively Doped GaAs/n-Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As Heterojunctions“. *Jpn. J. Appl. Phys.* **19** (1980), S. L225–L227.
- [30] M. J. Schöning und A. Poghossian. „Recent advances in biologically sensitive field-effect transistors (BioFETs)“. *Analyst* **127** (2002), S. 1137–1151.
- [31] C.-S. Lee, S. K. Kim und M. Kim. „Ion-Sensitive Field-Effect Transistor for Biological Sensing“. *Sensors* **9** (2009), S. 7111–7131.
- [32] J. J. D. Lee, K. W. West, K. W. Baldwin und L. N. Pfeiffer. „Smoothness and cleanliness of the GaAs (100) surface after thermal desorption of the native oxide for the synthesis of high mobility structures using molecular beam epitaxy“. *J. Cryst. Growth* **356** (2012), S. 46–52.

- [33] Y. Hirose, S. R. Forrest und A. Kahn. „Ordered, quasiepitaxial growth of an organic thin film on Se-passivated GaAs(100)“. *Appl. Phys. Lett.* **66** (1995), S. 944–946.
- [34] G. Cabailh, J. Wells, I. McGovern, A. Vearey-Roberts, A. Bushell et al. „Synchrotron radiation studies of the growth and beam damage of tin-phthalocyanine on GaAs(001)- $1 \times 6$  substrates“. *Appl. Surf. Sci.* **234** (2004), S. 144–148.
- [35] D. R. T. Zahn, G. N. Gavrilu und G. Salvan. „Electronic and Vibrational Spectroscopies Applied to Organic/Inorganic Interfaces“. *Chem. Rev.* **107** (2007), S. 1161–1232.
- [36] I. P. M. Bouchoms, W. A. Schoonveld, J. Vrijmoeth und T. M. Klapwijk. „Morphology identification of the thin film phases of vacuum evaporated pentacene on SiO<sub>2</sub> substrates“. *Synth. Met.* **104** (1999), S. 175–178.
- [37] D. Käfer, L. Ruppel und G. Witte. „Growth of pentacene on clean and modified gold surfaces“. *Phys. Rev. B* **75** (2007), S. 085309.
- [38] Y. Golan, L. Margulis und I. Rubinstein. „Vacuum-deposited gold films: I. Factors affecting the film morphology“. *Surf. Sci.* **264** (1992), S. 312–326.
- [39] V. L. de Los Santos, D. Lee, J. Seo, F. L. Leon, D. A. Bustamante et al. „Crystallization and surface morphology of Au/SiO<sub>2</sub> thin films following furnace and flame annealing“. *Surf. Sci.* **603** (2009), S. 2978–2985.
- [40] J. S. Blakemore. „Semiconducting and other major properties of gallium arsenide“. *J. Appl. Phys.* **53** (1982), R123–R181.
- [41] S. Adachi. „Material parameters of In<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>As<sub>y</sub>P<sub>1-y</sub> and related binaries“. *J. Appl. Phys.* **53** (1982), S. 8775–8792.
- [42] Q.-K. Xue, T. Hashizume und T. Sakurai. „Scanning tunneling microscopy of III-V compound semiconductor (001) surfaces“. *Prog. Surf. Sci.* **56** (1997), S. 1–131.
- [43] A. Ohtake. „Surface reconstructions on GaAs(001)“. *Surf. Sci. Rep.* **63** (2008), S. 295–327.
- [44] K. Adlkofer, W. Eck, M. Grunze und M. Tanaka. „Surface Engineering of Gallium Arsenide with 4-Mercaptobiphenyl Monolayers“. *J. Phys. Chem. B* **107** (2003), S. 587–591.
- [45] K. Adlkofer, A. Shaporenko, M. Zharnikov, M. Grunze, A. Ulman et al. „Chemical Engineering of Gallium Arsenide Surfaces with 4'-Methyl-4-mercaptobiphenyl and 4'-Hydroxy-4-mercaptobiphenyl Monolayers“. *J. Phys. Chem. B* **107** (2003), S. 11737–11741.
- [46] D. Cuypers, C. Fleischmann, D. H. van Dorp, S. Brizzi, M. Tallarida et al. „Sacrificial Self-Assembled Monolayers for the Passivation of GaAs (100) Surfaces and Interfaces“. *Chem. Mater.* **28** (2016), S. 5689–5701.
- [47] C. L. McGuiness, A. Shaporenko, C. K. Mars, S. Uppili, M. Zharnikov et al. „Molecular Self-Assembly at Bare Semiconductor Surfaces: Preparation and Characterization of Highly Organized Octadecanethiolate Monolayers on GaAs(001)“. *J. Am. Chem. Soc.* **128** (2006), S. 5231–5243.
- [48] C. L. McGuiness, G. A. Diehl, D. Blasini, D.-M. Smilgies, M. Zhu et al. „Molecular Self-Assembly at Bare Semiconductor Surfaces: Cooperative Substrate-Molecule Effects in Octadecanethiolate Monolayer Assemblies on GaAs(111), (110), and (100)“. *ACS Nano* **4** (2010), S. 3447–3465.
- [49] X. Huang und J. J. Dubowski. „Solvent-mediated self-assembly of hexadecanethiol on GaAs (001)“. *Appl. Surf. Sci.* **299** (2014), S. 66–72.

- [50] S. Ye, G. Li, H. Noda, K. Uosaki und M. Osawa. „Characterization of self-assembled monolayers of alkanethiol on GaAs surface by contact angle and angle-resolved XPS measurements“. *Surf. Sci.* **529** (2003), S. 163–170.
- [51] Y. Şafak, M. Soyulu, F. Yakuphanoglu und Ş. Altındal. „On the energy distribution of interface states and their relaxation time profiles in Al/pentacene/p-GaAs heterojunction diode“. *J. Appl. Phys.* **111** (2012), S. 034508.
- [52] Y. Jun, X.-Y. Zhu und J. W. P. Hsu. „Formation of Alkanethiol and Alkanedithiol Monolayers on GaAs(001)“. *Langmuir* **22** (2006), S. 3627–3632.
- [53] D. A. Krapchetov, H. Ma, A. K. Y. Jen, D. A. Fischer und Y.-L. Loo. „Deprotecting Thioacetyl-Terminated Terphenyldithiol for Assembly on Gallium Arsenide“. *Langmuir* **24** (2008), S. 851–856.
- [54] C. Fuchs, L. Nattermann, E. Sterzer und K. Volz. *Private Konversation mit Mitgliedern des WZMW, Philipps-Universität Marburg*. 2017.
- [55] M. Doi, B. Roldan Cuenya, W. Keune, T. Schmitte, A. Nefedov et al. „Magnetic and structural properties of epitaxial Fe thin films on GaAs(001) and interfaces“. **240** (2002), S. 407–409.
- [56] S. J. Pearton, U. K. Chakrabarti, A. P. Perley und K. S. Jones. „Ion milling damage in InP and GaAs“. *J. Appl. Phys.* **68** (1990), S. 2760–2768.
- [57] J. B. Malherbe. „Sputtering of compound semiconductor surfaces. I. Ion-solid interactions and sputtering yields“. *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **19** (1994), S. 55–127.
- [58] J. B. Malherbe. „Sputtering of compound semiconductor surfaces. II. Compositional changes and radiation-induced topography and damage“. *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **19** (1994), S. 129–195.
- [59] D. A. Krapchetov, H. Ma, A. K. Y. Jen, D. A. Fischer und Y.-L. Loo. „Solvent-Dependent Assembly of Terphenyl- and Quaterphenyldithiol on Gold and Gallium Arsenide“. *Langmuir* **21** (2005), S. 5887–5893.
- [60] A. Shaporenko, K. Adlkofer, L. S. O. Johansson, A. Ulman, M. Grunze et al. „Spectroscopic Characterization of 4'-Substituted Aromatic Self-Assembled Monolayers on GaAs(100) Surface“. *J. Phys. Chem. B* **108** (2004), S. 17964–17972.
- [61] H. Lu, M. Kind, A. Terfort und M. Zharnikov. „Structure of Self-Assembled Monolayers of Partially Fluorinated Alkanethiols on GaAs(001) Substrates“. *J. Phys. Chem. C* **117** (2013), S. 26166–26178.
- [62] C. L. McGuinness, D. Blasini, J. P. Masejewski, S. Uppili, O. M. Cabarcos et al. „Molecular Self-Assembly at Bare Semiconductor Surfaces: Characterization of a Homologous Series of *n*-Alkanethiolate Monolayers on GaAs(001)“. *ACS Nano* **1** (2007), S. 30–49.
- [63] D. Möller. *Luft: Chemie, Physik, Biologie, Reinhaltung, Recht*. Berlin: Walter de Gruyter & Co. KG, 2003.
- [64] C. G. de Kruif. „Enthalpies of sublimation and vapour pressures of 11 polycyclic hydrocarbons“. *J. Chem. Thermodynamics* **12** (1980), S. 243–248.
- [65] R. B. Campbell, J. M. Robertson und J. Trotter. „The crystal structure of hexacene, and a revision of the crystallographic data for tetracene“. *Acta Cryst* **15** (1962), S. 289–290.
- [66] T. Siegrist, C. Kloc, J. H. Schön, B. Batlogg, R. C. Haddon et al. „Enhanced Physical Properties in a Pentacene Polymorph“. *Angew. Chem. Int. Ed.* **40** (2001), S. 1732–1736.

- [67] S. Schiefer, M. Huth, A. Dobrinevski und B. Nickel. „Determination of the Crystal Structure of Substrate-Induced Pentacene Polymorphs in Fiber Structured Thin Films“. *J. Am. Chem. Soc.* **129** (2007), S. 10316–10317.
- [68] D. Käfer und G. Witte. „Evolution of pentacene films on Ag(111): Growth beyond the first monolayer“. *Chem. Phys. Lett.* **442** (2007), S. 376–383.
- [69] A. Turchanin und A. Götzhäuser. „Carbon nanomembranes from self-assembled monolayers: Functional surfaces without bulk“. *Prog. Surf. Sci.* **87** (2012), S. 108–162.
- [70] C. Grunwald. „A Brief Introduction to the Streptavidin-Biotin System and its Usage in Modern Surface Based Assays“. *Z. Phys. Chem.* **222** (2008), S. 789–821.
- [71] M. Manolova, V. Ivanova, D. Kolb, H.-G. Boyen, P. Ziemann et al. „Metal deposition onto thiol-covered gold: Platinum on a 4-mercaptopyridine SAM“. *Surf. Sci.* **590** (2005), S. 146–153.
- [72] Y. Tai, A. Shaporenko, H. Noda, M. Grunze und M. Zharnikov. „Fabrication of Stable Metal Films on the Surface of Self-Assembled Monolayers“. *Adv. Mater.* **17** (2005), S. 1745–1749.
- [73] L. Li, U. Steiner und S. Mahajan. „Single Nanoparticle SERS Probes of Ion Intercalation in Metal-Oxide Electrodes“. *Nano Lett.* **14** (2014), S. 495–498.
- [74] Y. Xia und G. M. Whitesides. „Soft Lithography“. *Angew. Chem. Int. Ed.* **37** (1998), S. 550–575.
- [75] S. A. Ruiz und C. S. Chen. „Microcontact printing: A tool to pattern“. *Soft Matter* **3** (2007), S. 168–177.
- [76] A. Perl, D. N. Reinhoudt und J. Huskens. „Microcontact Printing: Limitations and Achievements“. *Adv. Mater.* **21** (2009), S. 2257–2268.
- [77] V. P. Pattani, C. Li, T. A. Desai und T. Q. Vu. „Microcontact printing of quantum dot bioconjugate arrays for localized capture and detection of biomolecules“. *Biomed Microdevices* **10** (2008), S. 367–374.
- [78] V. Santhanam und R. P. Andres. „Microcontact Printing of Uniform Nanoparticle Arrays“. *Nano Lett.* **4** (2004), S. 41–44.
- [79] M. D. Porter, T. B. Bright, D. L. Allara und C. E. D. Chidsey. „Spontaneously Organized Molecular Assemblies. 4. Structural Characterization of *n*-Alkyl Thiol Monolayers on Gold by Optical Ellipsometry, Infrared Spectroscopy, and Electrochemistry“. *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987), S. 3559–3568.
- [80] G. Hähner, M. Kinzler, C. Thümmel, C. Wöll und M. Grunze. „Structure of self-organizing organic films: A near edge x-ray absorption fine structure investigation of thiol layers adsorbed on gold“. *J. Vac. Sci. Technol. A* **10** (1992), S. 2758–2763.
- [81] R. Gerlach, G. Polanski und H.-G. Rubahn. „Structural manipulation of ultrathin organic films on metal surfaces: the case of decane thiol/Au(111)“. *Appl. Phys. A* **65** (1997), S. 375–377.
- [82] S. Vemparala, B. B. Karki, R. K. Kalia, A. Nakano und P. Vashishta. „Large-scale molecular dynamics simulations of alkanethiol self-assembled monolayers“. *J. Chem. Phys.* **121** (2004), S. 4323–4330.
- [83] H. Hamoudi und V. A. Esaulov. „Selfassembly of  $\alpha,\omega$ -dithiols on surfaces and metal dithiol heterostructures“. *Ann. Phys.* **528** (2016), S. 242–263.

- [84] E. Pensa, E. Cortés, G. Corthey, P. Carro, C. Vericat et al. „The Chemistry of the Sulfur–Gold Interface: In Search of a Unified Model“. *Acc. Chem. Res.* **45** (2012), S. 1183–1192.
- [85] H. Häkkinen. „The gold–sulfur interface at the nanoscale“. *Nature Chem.* **4** (2012), S. 443–455.
- [86] Q. Guo und F. Li. „Self-assembled alkanethiol monolayers on gold surfaces: resolving the complex structure at the interface by STM“. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16** (2014), S. 19074.
- [87] A. Nitzan. „Electron Transmission Through Molecules and Molecular Interfaces“. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **52** (2001), S. 681–750.
- [88] T. Felgenhauer, H.-T. Rong und M. Buck. „Electrochemical and exchange studies of self-assembled monolayers of biphenyl based thiols on gold“. *J. Electroanal. Chem.* **550–551** (2003), S. 309–319.
- [89] A. Bashir, D. Käfer, J. Müller, C. Wöll, A. Terfort et al. „Selenium as a Key Element for Highly Ordered Aromatic Self-Assembled Monolayers“. *Angew. Chem. Int. Ed.* **47** (2008), S. 5250–5252.
- [90] D. Käfer, G. Witte, P. Cyganik, A. Terfort und C. Wöll. „A Comprehensive Study of Self-Assembled Monolayers of Anthracenethiol on Gold: Solvent Effects, Structure, and Stability“. *J. Am. Chem. Soc.* **128** (2006), S. 1723–1732.
- [91] S. Frey, V. Stadler, K. Heister, W. Eck, M. Zharnikov et al. „Structure of Thioaromatic Self-Assembled Monolayers on Gold and Silver“. *Langmuir* **17** (2001), S. 2408–2415.
- [92] D. Barriet, C. M. Yam, O. E. Shmakova, A. C. Jamison und T. R. Lee. „4-Mercaptophenylboronic Acid SAMs on Gold: Comparison with SAMs Derived from Thiophenol, 4-Mercaptophenol, and 4-Mercaptobenzoic Acid“. *Langmuir* **23** (2007), S. 8866–8875.
- [93] D. Käfer, A. Bashir und G. Witte. „Interplay of Anchoring and Ordering in Aromatic Self-Assembled Monolayers“. *J. Phys. Chem. C* **111** (2007), S. 10546–10551.
- [94] R. Koole, B. Luigjes, M. Tachiya, R. Pool, T. J. H. Vlugt et al. „Differences in Cross-Link Chemistry between Rigid and Flexible Dithiol Molecules Revealed by Optical Studies of CdTe Quantum Dots“. *J. Phys. Chem. C* **111** (2007), S. 11208–11215.
- [95] L. Pasquali, F. Terzi, R. Seeber, S. Nannarone, D. Datta et al. „UPS, XPS, and NEXAFS Study of Self-Assembly of Standing 1,4-Benzenedimethanethiol SAMs on Gold“. *Langmuir* **27** (2011), S. 4713–4720.
- [96] J. Jia, A. Giglia, M. Flores, O. Grizzi, L. Pasquali et al. „1,4-Benzenedimethanethiol Interaction with Au(110), Ag(111), Cu(100), and Cu(111) Surfaces: Self-Assembly and Dissociation Processes“. *J. Phys. Chem. C* **118** (2014), S. 26866–26876.
- [97] D. Qu, B.-C. Kim, C.-W. J. Lee, M. Ito, H. Noguchi et al. „1,6-Hexanedithiol Self-Assembled Monolayers on Au(111) Investigated by Electrochemical, Spectroscopic, and Molecular Mechanics Methods“. *J. Phys. Chem. C* **114** (2010), S. 497–505.
- [98] H. Hamoudi, M. Prato, C. Dablemont, O. Cavalleri, M. Canepa et al. „Self-Assembly of 1,4-Benzenedimethanethiol Self-Assembled Monolayers on Gold“. *Langmuir* **26** (2010), S. 7242–7247.
- [99] A. M. Sharif, F. R. Laffir, D. N. Buckley und C. Silien. „Distinct self-assembly of dithiol monolayers on Au(111) in water and hexane“. *Chem. Phys.* **441** (2014), S. 77–82.
- [100] E. M. Euti, P. Vélez Romero, O. Linarez Pérez, G. Ruano, E. M. Patrino et al. „Electrochemical, HR-XPS and SERS study of the self-assembly of biphenyl 4,4'-dithiol on Au(111) from solution phase“. *Surf. Sci.* **630** (2014), S. 101–108.



- [101] J. M. Tour, L. Jones II, D. L. Pearson, J. J. S. Lamba, T. P. Burgin et al. „Self-Assembled Monolayers and Multilayers of Conjugated Thiols,  $\alpha,\omega$ -Dithiols, and Thioacetyl-Containing Adsorbates. Understanding Attachments between Potential Molecular Wires and Gold Surfaces“. *J. Am. Chem. Soc.* **117** (1995), S. 9529–9534.
- [102] F. P. Cometto, G. Ruano, H. Ascolani und G. Zampieri. „Adlayers of Alkanedithiols on Au(111): Effect of Disulfide Reducing Agent“. *Langmuir* **29** (2013), S. 1400–1406.
- [103] U. Weckenmann, S. Mittler, K. Naumann und R. A. Fischer. „Ordered Self-Assembled Monolayers of 4,4'-Biphenyldithiol on Polycrystalline Silver: Suppression of Multilayer Formation by Addition of Tri-*n*-butylphosphine“. *Langmuir* **18** (2002), S. 5479–5486.
- [104] M. H. Schoenfish und J. E. Pemberton. „Air Stability of Alkanethiol Self-Assembled Monolayers on Silver and Gold Surfaces“. *J. Am. Chem. Soc.* **120** (1998), S. 4502–4513.
- [105] S. W. Joo, S. W. Han und K. Kim. „Adsorption of 1,4-Benzenedithiol on Gold and Silver Surfaces: Surface-Enhanced Raman Scattering Study“. *J. Colloid Interface Sci.* **240** (2001), S. 391–399.
- [106] R. P. Andres, T. Bein, M. Dorogi, S. Feng, J. I. Henderson et al. „Coulomb Staircase at Room Temperature in a Self-Assembled Molecular Nanostructure“. *Science* **272** (1996), S. 1323–1325.
- [107] Y. Tai, A. Shaporenko, H.-T. Rong, M. Buck, W. Eck et al. „Fabrication of Thiol-Terminated Surfaces Using Aromatic Self-Assembled Monolayers“. *J. Phys. Chem. B* **108** (2004), S. 16806–16810.
- [108] J. Saltiel, G.-E. Khalil und K. Schanze. „*Trans*-stilbene phosphorescence“. *Chem. Phys. Lett.* **70** (1980), S. 233–235.
- [109] J. Völkner, A. Bashir, W. J. Parak und G. Witte. „Structure and Thermal Stability of Stilbenedithiol SAMs on Au(111)“. *Phys. Status Solidi A* **215** (2018), S. 1700859.
- [110] A. D. Yoffe. „Semiconductor quantum dots and related systems: Electronic, optical, luminescence and related properties of low dimensional systems“. *Adv. Phys.* **50** (2001), S. 1–208.
- [111] J. S. Steckel, J. P. Zimmer, S. Coe-Sullivan, N. E. Stott, V. Bulović et al. „Blue Luminescence from (CdS)ZnS Core-Shell Nanocrystals“. *Angew. Chem. Int. Ed.* **43** (2004), S. 2154–2158.
- [112] I. L. Medintz, H. T. Uyeda, E. R. Goldman und H. Mattoussi. „Quantum dot bioconjugates for imaging, labelling and sensing“. *Nature Mater.* **4** (2005), S. 435–446.
- [113] C. Schwanitz. „Thermodesorptionsspektroskopie von Organothiolfilmen auf Einkristallsubstraten und Nanopartikeln“. Bachelorarbeit: Philipps-Universität Marburg, 2013.
- [114] B. O. Dabbousi, J. Rodriguez-Viejo, F. V. Mikulec, J. R. Heine, H. Mattoussi et al. „(CdSe)ZnS Core–Shell Quantum Dots: Synthesis and Characterization of a Size Series of Highly Luminescent Nanocrystallites“. *J. Phys. Chem. B* **101** (1997), S. 9463–9475.
- [115] J. Völkner. „A Step Towards Spatial Patterning of Light-Addressable Biosensors“. Forschungspraktikumsbericht: Philipps-Universität Marburg, 2013.
- [116] G. Blanke. „Herstellung lateral strukturierter Nanopartikel-Filme auf metallischen und organischen Oberflächen“. Bachelorarbeit: Philipps-Universität Marburg, 2017.
- [117] H. Bubert, J. C. Rivière, H. F. Arlinghaus, H. Hutter, H. Jenett et al. *Surface and Thin-Film Analysis*. Wiley Online Library, 2002.
- [118] G. Binnig, C. F. Quate und C. Gerber. „Atomic Force Microscopy“. *Phys. Rev. Lett.* **56** (1986), S. 930–933.



- [119] E. Meyer, H. J. Hug und R. Bennewitz. *Scanning Probe Microscopy: The Lab on a Tip*. Advanced Texts in Physics. Berlin und Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2004.
- [120] Agilent Technologies. *5500 Scanning Probe Microscope User's Guide, Rev. D*. Hrsg. von Agilent Technologies Inc. 2011.
- [121] G. Binnig und H. Rohrer. „Scanning Tunneling Microscopy“. *Surf. Sci.* **126** (1983), S. 236–244.
- [122] Y. Seo und W. Jhe. „Atomic force microscopy and spectroscopy“. *Rep. Prog. Phys.* **71** (2008), S. 016101.
- [123] P. Hirschle, T. Preiß, F. Auras, A. Pick, J. Völkner et al. „Exploration of MOF nanoparticle sizes using various physical characterization methods – is what you measure what you get?“. *CrystEngComm* **18** (2016), S. 4359–4368.
- [124] O. M. Abdulmunem, K. I. Hassoon, J. Völkner, M. Mikulics, K. I. Gries et al. „Photoconductive LT-GaAs Terahertz Antennas: Correlation Between Surface Quality and Emission Strength“. *J Infrared Milli Terahz Waves* **38** (2017), S. 574–582.
- [125] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, K. D. Bomben, J. Chastain et al. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy: A Reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS Data*. Eden Prairie und Minnesota: Physical Electronics USA, Inc., 1995.
- [126] C. L. A. Lamont und J. Wilkes. „Attenuation Length of Electrons in Self-Assembled Monolayers of *n*-Alkanethiols on Gold“. *Langmuir* **15** (1999), S. 2037–2042.
- [127] C. J. Powell und A. Jablonski. *NIST Electron Inelastic-Mean-Free-Path Database: User's Guide*. Hrsg. von National Institute of Standards and Technology (NIST). Gaithersburg und Maryland, 2010.
- [128] M. P. Seah und Dench W. A. „Quantitative Electron Spectroscopy of Surfaces: A Standard Data Base for Electron Inelastic Mean Free Paths in Solids“. *Surf. Interface Anal.* **1** (1979), S. 2–11.
- [129] M. P. Seah. „An accurate and simple universal curve for the energy-dependent electron inelastic mean free path“. *Surf. Interface Anal.* **44** (2012), S. 497–503.
- [130] A. Jablonski und C. J. Powell. „The electron attenuation length revisited“. *Surf. Sci. Rep.* **47** (2002), S. 33–91.
- [131] C. J. Powell und A. Jablonski. *NIST Electron Effective-Attenuation-Length Database: User's Guide*. Hrsg. von National Institute of Standards and Technology (NIST). Gaithersburg und Maryland, 2011.
- [132] A. Turchanin, D. Käfer, M. El-Desawy, C. Wöll, G. Witte et al. „Molecular Mechanisms of Electron-Induced Cross-Linking in Aromatic SAMs“. *Langmuir* **25** (2009), S. 7342–7352.
- [133] K. Heister, M. Zharnikov, M. Grunze, L. S. O. Johansson und A. Ulman. „Characterization of X-ray Induced Damage in Alkanethiolate Monolayers by High-Resolution Photoelectron Spectroscopy“. *Langmuir* **17** (2001), S. 8–11.
- [134] T. Breuer, M. Klues und G. Witte. „Characterization of orientational order in  $\pi$ -conjugated molecular thin films by NEXAFS“. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **204** (2015), S. 102–115.
- [135] A. Nefedov. *HE-SGM: HE-SGM for NEXAFS/XPS spectroscopy*. Hrsg. von Helmholtz-Zentrum Berlin. URL: [http://www.helmholtz-berlin.de/pubbin/igama\\_output?modus=einzel&sprache=de&gid=1606&typoid=50740](http://www.helmholtz-berlin.de/pubbin/igama_output?modus=einzel&sprache=de&gid=1606&typoid=50740) (besucht am 23. Apr. 2018).

- [136] A. Shaporenko, K. Adlkofer, L. S. O. Johansson, M. Tanaka und M. Zharnikov. „Functionalization of GaAs Surfaces with Aromatic Self-Assembled Monolayers: A Synchrotron-Based Spectroscopic Study“. *Langmuir* **19** (2003), S. 4992–4998.
- [137] C. L. McGuinness, A. Shaporenko, M. Zharnikov, A. V. Walker und D. L. Allara. „Molecular Self-Assembly at Bare Semiconductor Surfaces: Investigation of the Chemical and Electronic Properties of the Alkanethiolate–GaAs(001) Interface“. *J. Phys. Chem. C* **111** (2007), S. 4226–4234.
- [138] J. Stöhr. *NEXAFS Spectroscopy*. Bd. 25. Springer series in surface sciences. Berlin und New York: Springer-Verlag, 1992.
- [139] G. Hähner. „Near edge X-ray absorption fine structure spectroscopy as a tool to probe electronic and structural properties of thin organic films and liquids“. *Chem. Soc. Rev.* **35** (2006), S. 1244–1255.
- [140] N. Ballav, B. Schüpbach, O. Dethloff, P. Feulner, A. Terfort et al. „Direct Probing Molecular Twist and Tilt in Aromatic Self-Assembled Monolayers“. *J. Am. Chem. Soc.* **129** (2007), S. 15416–15417.
- [141] M. Klues. „Modellsysteme organischer Halbleiter: Präparation, Charakterisierung und Interpretation“. Dissertation: Philipps-Universität Marburg, 2017.
- [142] D. A. Outka, J. Stöhr, J. P. Rabe und J. D. Swalen. „The orientation of Langmuir–Blodgett monolayers using NEXAFS“. *J. Chem. Phys.* **88** (1988), S. 4076–4087.
- [143] B. L. Henke, E. M. Gullikson und J. C. Davis. „X-Ray Interactions: Photoabsorption, Scattering, Transmission, and Reflection at  $E = 50\text{--}30,000$  eV,  $Z = 1\text{--}92$ “. *At. Data Nucl. Data Tables* **54** (1993), S. 181–342.
- [144] S. Calvin. *XAFS for Everyone*. Boca Raton und FL: CRC Press, Taylor & Francis Group, 2013.
- [145] K. Hermann und L. G. M. Pettersson. *Documentation for StoBe2014 (Version 3.3)*. 2014. URL: <http://www.fhi-berlin.mpg.de/KHsoftware/StoBe/StoBeMAN.html> (besucht am 23. Apr. 2018).
- [146] K. Hermann, L. G. M. Pettersson, M. E. Casida, C. Daul, A. Goursot et al. *StoBe-deMon*. 2014.
- [147] M. Klues, K. Hermann und G. Witte. „Analysis of the near-edge X-ray-absorption fine-structure of anthracene: A combined theoretical and experimental study“. *J. Chem. Phys.* **140** (2014), S. 014302.
- [148] M. Klues, P. Jerabek, T. Breuer, M. Oehzelt, K. Hermann et al. „Understanding the F 1s NEXAFS Dichroism in Fluorinated Organic Semiconductors“. *J. Phys. Chem. C* **120** (2016), S. 12693–12705.
- [149] M. Birkholz. *Thin Film Analysis by X-ray Scattering*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2006.
- [150] D. A. King. „Thermal Desorption From Metal Surfaces: A Review“. *Surf. Sci.* **47** (1975), S. 384–402.
- [151] A. M. de Jong und J. W. Niemantsverdriet. „Thermal Desorption Analysis: Comparative Test of Ten Commonly Applied Procedures“. *Surf. Sci.* **233** (1990), S. 355–365.
- [152] D. Käfer, C. Wöll und G. Witte. „Thermally activated dewetting of organic thin films: the case of pentacene on SiO<sub>2</sub> and gold“. *Appl. Phys. A* **95** (2009), S. 273–284.
- [153] C. Schmidt, J. Götzen und G. Witte. „Temporal Evolution of Benzenethiolate SAMs on Cu(100)“. *Langmuir* **27** (2011), S. 1025–1032.

- [154] K. A. Fichthorn und R. A. Miron. „Thermal Desorption of Large Molecules from Solid Surfaces“. *Phys. Rev. Lett.* **89** (2002), S. 196103.
- [155] J. Stettner und A. Winkler. „Characterization of Alkanethiol Self-Assembled Monolayers on Gold by Thermal Desorption Spectroscopy“. *Langmuir* **26** (2010), S. 9659–9665.
- [156] P. A. Redhead. „Thermal Desorption of Gases“. *Vacuum* **12** (1962), S. 203–211.
- [157] K.-Y. Law und H. Zhao. *Surface Wetting: Characterization, Contact Angle, and Fundamentals*. Cham: Springer International Publishing, 2016.
- [158] P. C. Zielke. „Experimentelle Untersuchung der Bewegung von Tropfen auf Festkörperoberflächen mit einem Gradienten der Benetzbarkeit“. Dissertation: Universität Erlangen-Nürnberg, 2008.
- [159] F. Höök, M. Rodahl, P. Brzezinski und B. Kasemo. „Energy Dissipation Kinetics for Protein and Antibody-Antigen Adsorption under Shear Oscillation on a Quartz Crystal Microbalance“. *Langmuir* **14** (1998), S. 729–734.
- [160] J. Völkner. „Investigation of the Thermal Stability and Structure of Stilbenedithiol on Gold“. Masterarbeit: Philipps-Universität Marburg, 2014.
- [161] M. Malicki, Z. Guan, S. D. Ha, G. Heimel, S. Barlow et al. „Preparation and Characterization of 4'-Donor Substituted Stilbene-4-thiolate Monolayers and Their Influence on the Work Function of Gold“. *Langmuir* **25** (2009), S. 7967–7975.
- [162] L. Li, T. Hutter, A. S. Finomore, F. M. Huang, J. J. Baumberg et al. „Metal Oxide Nanoparticle Mediated Enhanced Raman Scattering and Its Use in Direct Monitoring of Interfacial Chemical Reactions“. *Nano Lett.* **12** (2012), S. 4242–4246.
- [163] CasaXPS. *Peak Fitting in XPS*. Hrsg. von Casa Software Ltd. 2006.
- [164] Y. W. Yang und L. J. Fan. „High-Resolution XPS Study of Decanethiol on Au(111): Single Sulfur–Gold Bonding Interaction“. *Langmuir* **18** (2002), S. 1157–1164.
- [165] M. Zharnikov. „High-resolution X-ray photoelectron spectroscopy in studies of self-assembled organic monolayers“. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **178–179** (2010), S. 380–393.
- [166] M.-C. Wang, J.-D. Liao, C.-C. Weng, R. Klauser, A. Shaporenko et al. „Modification of Aliphatic Monomolecular Films by Free Radical Dominant Plasma: The Effect of the Alkyl Chain Length and the Substrate“. *Langmuir* **19** (2003), S. 9774–9780.
- [167] T. Ishida, N. Choi, W. Mizutani, H. Tokumoto, I. Kojima et al. „High-Resolution X-ray Photoelectron Spectra of Organosulfur Monolayers on Au(111): S(2p) Spectral Dependence on Molecular Species“. *Langmuir* **15** (1999), S. 6799–6806.
- [168] D. L. Pugmire, M. J. Tarlov, R. D. van Zee und J. Naciri. „Structure of 1,4-Benzenedimethanethiol Self-Assembled Monolayers on Gold Grown by Solution and Vapor Techniques“. *Langmuir* **19** (2003), S. 3720–3726.
- [169] A. Shaporenko, M. Zharnikov, P. Feulner und D. Menzel. „Quantitative analysis of temperature effects in radiation damage of thiolate-based self-assembled monolayers“. *J. Phys.: Condens. Matter* **18** (2006), S1677–S1689.
- [170] J. Jia, A. Kara, L. Pasquali, A. Bendounan, F. Sirotti et al. „On sulfur core level binding energies in thiol self-assembly and alternative adsorption sites: An experimental and theoretical study“. *J. Chem. Phys.* **143** (2015), S. 104702.
- [171] A. Shaporenko, A. Terfort, M. Grunze und M. Zharnikov. „A detailed analysis of the photoemission spectra of basic thioaromatic monolayers on noble metal substrates“. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **151** (2006), S. 45–51.

- [172] H. Hamoudi, F. Chesneau, C. Patze und M. Zharnikov. „Chain-Length-Dependent Branching of Irradiation-Induced Processes in Alkanethiolate Self-Assembled Monolayers“. *J. Phys. Chem. C* **115** (2011), S. 534–541.
- [173] M. Wirde, U. Gelius, T. Dunbar und D. L. Allara. „Modification of self-assembled monolayers of alkanethiols on gold by ionizing radiation“. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **131** (1997), S. 245–251.
- [174] M. A. D. Millone, H. Hamoudi, L. Rodríguez, A. Rubert, G. A. Benítez et al. „Self-Assembly of Alkanedithiols on Au(111) from Solution: Effect of Chain Length and Self-Assembly Conditions“. *Langmuir* **25** (2009), S. 12945–12953.
- [175] K. Rajalingam, T. Strunskus, A. Terfort, R. A. Fischer und C. Wöll. „Metallization of a Thiol-Terminated Organic Surface Using Chemical Vapor Deposition“. *Langmuir* **24** (2008), S. 7986–7994.
- [176] T. Aqua, H. Cohen, A. Vilan und R. Naaman. „Long-Range Substrate Effects on the Stability and Reactivity of Thiolated Self-Assembled Monolayers“. *J. Phys. Chem. C* **111** (2007), S. 16313–16318.
- [177] J. A. Rodriguez, J. Dvorak, T. Jirsak, G. Liu, J. Hrbek et al. „Coverage Effects and the Nature of the Metal–Sulfur Bond in S/Au(111): High-Resolution Photoemission and Density-Functional Studies“. *J. Am. Chem. Soc.* **125** (2003), S. 276–285.
- [178] P. G. Lustemberg, C. Vericat, G. A. Benitez, M. E. Vela, N. Tognalli et al. „Spontaneously Formed Sulfur Adlayers on Gold in Electrolyte Solutions: Adsorbed Sulfur or Gold Sulfide?“ *J. Phys. Chem. C* **112** (2008), S. 11394–11402.
- [179] A. J. Leavitt und T. P. Beebe. „Chemical reactivity studies of hydrogen sulfide on Au(111)“. *Surf. Sci.* **314** (1994), S. 23–33.
- [180] N. Guarrotxena, Y. Ren und A. Mikhailovsky. „Raman Response of Dithiolated Nanoparticle Linkers“. *Langmuir* **27** (2011), S. 347–351.
- [181] P. Mancheno-Posso und A. J. Muscat. „Self-assembly of alkanethiolates directs sulfur bonding with GaAs(100)“. *Appl. Surf. Sci.* **397** (2017), S. 1–12.
- [182] J. L. García Ruano, A. Parra und J. Alemán. „Efficient synthesis of disulfides by air oxidation of thiols under sonication“. *Green Chem.* **10** (2008), S. 706.
- [183] J. Stöhr, D. A. Outka, K. Baberschke, D. Arvanitis und J. A. Horsley. „Identification of C–H resonances in the K-shell excitation spectra of gas-phase, chemisorbed, and polymeric hydrocarbons“. *Phys. Rev. B* **36** (1987), S. 2976–2979.
- [184] C. Schmidt, A. Witt und G. Witte. „Tailoring the Cu(100) Work Function by Substituted Benzenethiolate Self-Assembled Monolayers“. *J. Phys. Chem. A* **115** (2011), S. 7234–7241.
- [185] D. J. Lavrich, S. M. Wetterer, S. L. Bernasek und G. Scoles. „Physisorption and Chemisorption of Alkanethiols and Alkyl Sulfides on Au(111)“. *J. Phys. Chem. B* **102** (1998), S. 3456–3465.
- [186] E. Ito, H. Kang, D. Lee, J. B. Park, M. Hara et al. „Spontaneous desorption and phase transitions of self-assembled alkanethiol and alicyclic thiol monolayers chemisorbed on Au(111) in ultrahigh vacuum at room temperature“. *J. Colloid Interface Sci.* **394** (2013), S. 522–529.
- [187] M. Zanella, A. Z. Abbasi, A. K. Schaper und W. J. Parak. „Discontinuous Growth of II–VI Semiconductor Nanocrystals from Different Materials“. *J. Phys. Chem. C* **114** (2010), S. 6205–6215.

- [188] W. W. Yu und X. Peng. „Formation of High-Quality CdS and Other II–VI Semiconductor Nanocrystals in Noncoordinating Solvents: Tunable Reactivity of Monomers“. *Angew. Chem. Int. Ed.* **41** (2002), S. 2368–2371.
- [189] J. Hühn, C. Carrillo-Carrion, M. G. Soliman, C. Pfeiffer, D. Valdeperez et al. „Selected Standard Protocols for the Synthesis, Phase Transfer, and Characterization of Inorganic Colloidal Nanoparticles“. *Chem. Mater.* **29** (2017), S. 399–461.
- [190] M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D. J. Schiffrin und R. Whyman. „Synthesis of thiol-derivatised gold nanoparticles in a two-phase Liquid-Liquid system“. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1994), S. 801–802.
- [191] J. Fink, C. J. Kiely, D. Bethell und D. J. Schiffrin. „Self-Organization of Nanosized Gold Particles“. *Chem. Mater.* **10** (1998), S. 922–926.
- [192] M. Brust, J. Fink, D. Bethell, D. J. Schiffrin und C. Kiely. „Synthesis and reactions of functionalised gold nanoparticles“. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1995), S. 1655–1656.
- [193] S.-Y. Lin, Y.-T. Tsai, C.-C. Chen, C.-M. Lin und C.-h. Chen. „Two-Step Functionalization of Neutral and Positively Charged Thiols onto Citrate-Stabilized Au Nanoparticles“. *J. Phys. Chem. B* **108** (2004), S. 2134–2139.
- [194] S. Lee, J. H. Yoon und S. Yoon. „Adsorption Patterns of Gold Nanoparticles on Methyl-Terminated Self-Assembled Monolayers“. *J. Phys. Chem. C* **115** (2011), S. 12501–12507.
- [195] S. M. Ansar, G. S. Perera, D. Jiang, R. A. Holler und D. Zhang. „Organothiols Self-Assembled onto Gold: Evidence for Deprotonation of the Sulfur-Bound Hydrogen and Charge Transfer from Thiolate“. *J. Phys. Chem. C* **117** (2013), S. 8793–8798.
- [196] A. M. Smith, L. E. Marbella, K. A. Johnston, M. J. Hartmann, S. E. Crawford et al. „Quantitative Analysis of Thiolated Ligand Exchange on Gold Nanoparticles Monitored by  $^1\text{H}$  NMR Spectroscopy“. *Anal. Chem.* **87** (2015), S. 2771–2778.
- [197] J.-W. Park und J. S. Shumaker-Parry. „Strong Resistance of Citrate Anions on Metal Nanoparticles to Desorption under Thiol Functionalization“. *ACS Nano* **9** (2015), S. 1665–1682.
- [198] C. Vericat, G. A. Benitez, D. E. Grumelli, M. E. Vela und R. C. Salvarezza. „Thiol-capped gold: from planar to irregular surfaces“. *J. Phys.: Condens. Matter* **20** (2008), S. 184004.
- [199] M. Aslam, I. S. Mulla und K. Vijayamohanan. „Hydrophobic Organization of Monolayer-Protected Au Clusters on Thiol-Functionalized Au(111) Surfaces“. *Langmuir* **17** (2001), S. 7487–7493.
- [200] M. J. Hostetler, A. C. Templeton und R. W. Murray. „Dynamics of Place-Exchange Reactions on Monolayer-Protected Gold Cluster Molecules“. *Langmuir* **15** (1999), S. 3782–3789.
- [201] J. B. Sambur, S. C. Riha, D. Choi und B. A. Parkinson. „Influence of Surface Chemistry on the Binding and Electronic Coupling of CdSe Quantum Dots to Single Crystal  $\text{TiO}_2$  Surfaces“. *Langmuir* **26** (2010), S. 4839–4847.
- [202] D. R. Pernik, K. Tvrđy, J. G. Radich und P. V. Kamat. „Tracking the Adsorption and Electron Injection Rates of CdSe Quantum Dots on  $\text{TiO}_2$ : Linked versus Direct Attachment“. *J. Phys. Chem. C* **115** (2011), S. 13511–13519.



- [203] J. M. Ramallo-López, L. J. Giovanetti, F. G. Requejo, S. R. Isaacs, Y. S. Shon et al. „Molecular conformation changes in alkylthiol ligands as a function of size in gold nanoparticles: X-ray absorption studies“. *Phys. Rev. B* **74** (2006), S. 073410.
- [204] K. Schubert, W. Khalid, Z. Yue, W. J. Parak und F. Lisdat. „Quantum-Dot-Modified Electrode in Combination with NADH-Dependent Dehydrogenase Reactions for Substrate Analysis“. *Langmuir* **26** (2010), S. 1395–1400.
- [205] V. L. Colvin, A. N. Goldstein und A. P. Alivisatos. „Semiconductor Nanocrystals Covalently Bound to Metal Surfaces with Self-Assembled Monolayers“. *J. Am. Chem. Soc.* **114** (1992), S. 5221–5230.
- [206] J. E. B. Katari, V. L. Colvin und A. P. Alivisatos. „X-ray Photoelectron Spectroscopy of CdSe Nanocrystals with Applications to Studies of the Nanocrystal Surface“. *J. Phys. Chem.* **98** (1994), S. 4109–4117.
- [207] T. Nakanishi, B. Ohtani und K. Uosaki. „Fabrication and Characterization of CdS-Nanoparticle Mono- and Multilayers on a Self-Assembled Monolayer of Alkanedithiols on Gold“. *J. Phys. Chem. B* **102** (1998), S. 1571–1577.
- [208] R. S. Dibbell, G. R. Soja, R. M. Hoth und D. F. Watson. „Photocatalytic Patterning of Monolayers for the Site-Selective Deposition of Quantum Dots onto TiO<sub>2</sub> Surfaces“. *Langmuir* **23** (2007), S. 3432–3439.
- [209] M. E. Kern und D. F. Watson. „Linker-Assisted Attachment of CdSe Quantum Dots to TiO<sub>2</sub>: Time- and Concentration-Dependent Adsorption, Agglomeration, and Sensitized Photocurrent“. *Langmuir* **30** (2014), S. 13293–13300.
- [210] A. Patra, T. Ding, G. Engudar, Y. Wang, M. M. Dykas et al. „Component-Specific Analysis of Plasma Protein Corona Formation on Gold Nanoparticles Using Multiplexed Surface Plasmon Resonance“. *Small* **12** (2016), S. 1174–1182.
- [211] F. Lisdat. *Private Konversation, TH Wildau*. 2016.
- [212] J. Aldana, Y. A. Wang und X. Peng. „Photochemical Instability of CdSe Nanocrystals Coated by Hydrophilic Thiols“. *J. Am. Chem. Soc.* **123** (2001), S. 8844–8850.
- [213] F. Widdascheck. „Optische Anregung von Stilbendithiol auf Gold“. Bachelorarbeit: Philipps-Universität Marburg, 2014.
- [214] J. N. Lee, C. Park und G. M. Whitesides. „Solvent Compatibility of Poly(dimethylsiloxane)-Based Microfluidic Devices“. *Anal. Chem.* **75** (2003), S. 6544–6554.
- [215] M. Kinzler, A. Schertel, G. Hähner, C. Wöll, M. Grunze et al. „Structure of mono- and multilayer Langmuir–Blodgett films from Cd arachidate and Ca arachidate“. *J. Chem. Phys.* **100** (1994), S. 7722–7735.
- [216] D. Fischer, A. Marti und G. Hähner. „Orientation and order in microcontact-printed, self-assembled monolayers of alkanethiols on gold investigated with near edge x-ray absorption fine structure spectroscopy“. *J. Vac. Sci. Technol. A* **15** (1997), S. 2173–2180.
- [217] O. Dannenberger, K. Weiss, H.-J. Himmel, B. Jäger, M. Buck et al. „An orientation analysis of differently endgroup-functionalised alkanethiols adsorbed on Au substrates“. *Thin Solid Films* **307** (1997), S. 183–191.
- [218] P. Fenter, A. Eberhardt, K. S. Liang und P. Eisenberger. „Epitaxy and chainlength dependent strain in self-assembled monolayers“. *J. Chem. Phys.* **106** (1997), S. 1600–1608.



- [219] P. E. Laibinis, G. M. Whitesides, D. L. Allara, Y. T. Tao, A. N. Parikh et al. „Comparison of the Structures and Wetting Properties of Self-Assembled Monolayers of *n*-Alkanethiols on the Coinage Metal Surfaces, Cu, Ag, Au“. *J. Am. Chem. Soc.* **113** (1991), S. 7152–7167.
- [220] R. G. Nuzzo, L. H. Dubois und D. L. Allara. „Fundamental studies of microscopic wetting on organic surfaces. 1. Formation and structural characterization of a self-consistent series of polyfunctional organic monolayers“. *J. Am. Chem. Soc.* **112** (1990), S. 558–569.
- [221] Y. Wang, J. G. Solano Canchaya, W. Dong, M. Alcamí, H. F. Busnengo et al. „Chain-Length and Temperature Dependence of Self-Assembled Monolayers of Alkylthiolates on Au(111) and Ag(111) Surfaces“. *J. Phys. Chem. A* **118** (2014), S. 4138–4146.
- [222] G. Hähner, M. Kinzler, C. Wöll, M. Grunze, M. K. Scheller et al. „Near Edge X-Ray-Absorption Fine-Structure Determination of Alkyl-Chain Orientation: Breakdown of the “Building-Block” Scheme“. *Phys. Rev. Lett.* **67** (1991), S. 851–854.
- [223] P. Väterlein, R. Fink, E. Umbach und W. Wurth. „Analysis of the x-ray absorption spectra of linear saturated hydrocarbons using the X $\alpha$  scattered-wave method“. *J. Chem. Phys.* **108** (1998), S. 3313–3320.
- [224] J. Fu und S. G. Urquhart. „Linear Dichroism in the X-ray Absorption Spectra of Linear *n*-Alkanes“. *J. Phys. Chem. A* **109** (2005), S. 11724–11732.
- [225] K. Weiss, H. Öström, L. Triguero, H. Ogasawara, M. Garnier et al. „XPS and XAS investigation of condensed and adsorbed *n*-octane on a Cu(110) surface“. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **128** (2003), S. 179–191.
- [226] J. Somers, A. W. Robinson, T. Lindner, D. Ricken und A. M. Bradshaw. „Application of molecular symmetry in near-edge x-ray-absorption spectroscopy of adsorbed species“. *Phys. Rev. B* **40** (1989), S. 2053–2059.
- [227] M. B. Robin. *Higher Excited States of Polyatomic Molecules: Vol. III*. Orlando und FL: Academic Press, Inc., 1985.
- [228] H. Kondoh, F. Matsui, Y. Ehara, T. Yokoyama und T. Ohta. „Surface-Monolayer-Controlled Molecular Alignment of Short *n*-Alkane Multilayers“. *Langmuir* **17** (2001), S. 8178–8183.
- [229] S. G. Urquhart und R. Gillies. „Matrix effects in the carbon 1s near edge x-ray absorption fine structure spectra of condensed alkanes“. *J. Chem. Phys.* **124** (2006), S. 234704.
- [230] O. Endo, T. Horikoshi, N. Katsumata, K. Otani, T. Fujishima et al. „Incommensurate Crystalline phase of *n*-Alkane Monolayers on Graphite (0001)“. *J. Phys. Chem. C* **115** (2011), S. 5720–5725.
- [231] O. Endo, M. Nakamura und K. Amemiya. „Phase Transition of *n*-C<sub>36</sub>H<sub>74</sub> Monolayer on Pt(111) Covered with Monolayer Graphene Studied by C K-NEXAFS“. *J. Phys. Chem. C* **117** (2013), S. 21856–21863.
- [232] P. Feulner, T. Niedermayer, K. Eberle, R. Schneider, D. Menzel et al. „Strong Temperature Dependence of Irradiation Effects in Organic Layers“. *Phys. Rev. Lett.* **93** (2004), S. 178302.
- [233] R. Püttner, C. Kolczewski, M. Martins, A. Schlachter, G. Snell et al. „The C 1s NEXAFS spectrum of benzene below threshold: Rydberg or valence character of the unoccupied  $\sigma$ -type orbitals“. *Chem. Phys. Lett.* **393** (2004), S. 361–366.
- [234] K. Weiss, P. S. Bagus und C. Wöll. „Rydberg transitions in X-ray absorption spectroscopy of alkanes: The importance of matrix effects“. *J. Chem. Phys.* **111** (1999), S. 6834–6845.

- [235] F. Balzer, R. Gerlach, G. Polanski und H.-G. Rubahn. „Chain length dependence of the structure of alkane thiol films on Au(111)“. *Chem. Phys. Lett.* **274** (1997), S. 145–151.
- [236] R. Staub, M. Toerker, T. Fritz, T. Schmitz-Hübsch, F. Sellam et al. „Flat Lying Pin-Stripe Phase of Decanethiol Self-Assembled Monolayers on Au(111)“. *Langmuir* **14** (1998), S. 6693–6698.
- [237] G. Witte und C. Wöll. „External vibrations of hydrocarbons on Cu(100)“. *J. Phys. Chem.* **103** (1995), S. 5860–5862.
- [238] K. Weiss, J. Weckesser und C. Wöll. „An X-ray absorption study of saturated hydrocarbons physisorbed on metal surfaces“. *J. Mol. Struct.: Theochem.* **458** (1998), S. 143–150.
- [239] K. D. Jandt, M. J. Miles, J. Petermann und N. H. Thomson. „STM investigations of an alkane-metal-system (C<sub>32</sub>H<sub>66</sub>/In)“. *Polym. Bull.* **33** (1994), S. 687–691.
- [240] K. W. Herwig, B. Matthies und H. Taub. „Solvent Effects on the Monolayer Structure of Long *n*-Alkane Molecules Adsorbed on Graphite“. *Phys. Rev. Lett.* **75** (1995), S. 3154–3157.
- [241] J. Weckesser, D. Fuhrmann, K. Weiss, C. Wöll und N. V. Richardson. „Photoemission From Long Chain Alkanes Adsorbed on a Metal Surface and the Electronic Structure of *Trans*-Polyethylene (–CH<sub>2</sub>–)<sub>*n*</sub>“. *Surf. Rev. Lett.* **04** (1997), S. 209–218.
- [242] T. M. Willey, J. D. Fabbri, J. R. I. Lee, P. R. Schreiner, A. A. Fokin et al. „Near-Edge X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy of Diamondoid Thiol Monolayers on Gold“. *J. Am. Chem. Soc.* **130** (2008), S. 10536–10544.
- [243] G. Heimel, L. Romaner, E. Zojer und J.-L. Bredas. „The Interface Energetics of Self-Assembled Monolayers on Metals“. *Acc. Chem. Res.* **41** (2008), S. 721–729.
- [244] A. Bienaime, T. Leblois, N. Gremaud, M.-J. Chaudon, M. E. Osta et al. „Influence of a Thiolate Chemical Layer on GaAs (100) Biofunctionalization: An Original Approach Coupling Atomic Force Microscopy and Mass Spectrometry Methods“. *Materials* **6** (2013), S. 4946–4966.
- [245] Y.-Y. Noh, N. Zhao, M. Caironi und H. Sirringhaus. „Downscaling of self-aligned, all-printed polymer thin-film transistors“. *Nat. Nanotechnol.* **2** (2007), S. 784–789.
- [246] I. Lange, S. Reiter, M. Pätzelt, A. Zykov, A. Nefedov et al. „Tuning the Work Function of Polar Zinc Oxide Surfaces using Modified Phosphonic Acid Self-Assembled Monolayers“. *Adv. Funct. Mater.* **24** (2014), S. 7014–7024.
- [247] G. Ashkenasy, D. Cahen, R. Cohen, A. Shanzer und A. Vilan. „Molecular Engineering of Semiconductor Surfaces and Devices“. *Acc. Chem. Res.* **35** (2002), S. 121–128.
- [248] R. Cohen, L. Kronik, A. Shanzer, D. Cahen, A. Liu et al. „Molecular Control over Semiconductor Surface Electronic Properties: Dicarboxylic Acids on CdTe, CdSe, GaAs, and InP“. *J. Am. Chem. Soc.* **121** (1999), S. 10545–10553.
- [249] F.-J. Meyer zu Heringdorf, M. C. Reuter und R. M. Tromp. „Growth dynamics of pentacene thin films“. *Nature* **412** (2001), S. 517–520.
- [250] O. D. Jurchescu, M. Popinciuc, B. J. van Wees und T. T. M. Palstra. „Interface-Controlled, High-Mobility Organic Transistors“. *Adv. Mater.* **19** (2007), S. 688–692.
- [251] L. Riele, T. Bruhn, V. Rackwitz, R. Passmann, B.-O. Fimland et al. „Reconstruction dependent growth of lead phthalocyanine layers on GaAs (001) surfaces“. *Phys. Rev. B* **84** (2011).

- [252] G. Hollinger, R. Skheyta-Kabbani und M. Gendry. „Oxides on GaAs and InAs surfaces: An x-ray-photoelectron-spectroscopy study of reference compounds and thin oxide layers“. *Phys. Rev. B* **49** (1994), S. 11159–11167.
- [253] K. Adlkofer und M. Tanaka. „Stable Surface Coating of Gallium Arsenide with Octadecylthiol Monolayers“. *Langmuir* **17** (2001), S. 4267–4273.
- [254] O. Voznyy und J. J. Dubowski. „Structure of Thiol Self-Assembled Monolayers Commensurate with the GaAs (001) Surface“. *Langmuir* **24** (2008), S. 13299–13305.
- [255] S.-H. Cha, K.-H. Kim, J.-U. Kim, W.-K. Lee und J.-C. Lee. „Thermal Behavior of Gold(I)–Thiolate Complexes and Their Transformation into Gold Nanoparticles under Heat Treatment Process“. *J. Phys. Chem. C* **112** (2008), S. 13862–13868.
- [256] A. Shaporenko, P. Cyganik, M. Buck, A. Ulman und M. Zharnikov. „Self-Assembled Monolayers of Semifluorinated Alkaneselenolates on Noble Metal Substrates“. *Langmuir* **21** (2005), S. 8204–8213.
- [257] R. J. Klein, D. A. Fischer und J. L. Lenhart. „Systematic Oxidation of Polystyrene by Ultraviolet-Ozone, Characterized by Near-Edge X-ray Absorption Fine Structure and Contact Angle“. *Langmuir* **24** (2008), S. 8187–8197.
- [258] M. Alagia, C. Baldacchini, M. G. Betti, F. Bussolotti, V. Carravetta et al. „Core-shell photoabsorption and photoelectron spectra of gas-phase pentacene: Experiment and theory“. *J. Chem. Phys.* **122** (2005), S. 124305.

# Abbildungsverzeichnis

1.1	Schema eines elektrochemischen Biosensors (nach [3]) . . . . .	1
1.2	Schemata photoelektrochemischer Biosensoren [10, 12, 13] . . . . .	2
1.3	Themenübersicht vorliegender Studie im Verlaufdiagramm . . . . .	4
2.1	Skizzen von PEN und seinem Arrangement in der Dünnschichtphase . . .	11
2.2	Schema einer SAM und Darstellung wesentlicher Wechselwirkungen [21]	12
2.3	Definition der Winkel zur Beschreibung eines ATs auf Au(111) [24] . . .	14
2.4	Darstellung verschiedener aromatischer Dithiole . . . . .	16
2.5	Skizze zur Architektur photoelektrochemischer Biosensoren . . . . .	18
3.1	Skizze zum Funktionsprinzip der AFM [120] . . . . .	23
3.2	AFM-Bild von PEN/GaAs(001) nach Messung im <i>Contact Mode</i> . . . .	24
3.3	Energiediagramme (qualitativ) zum Photoeffekt . . . . .	26
3.4	Effektive Filmdicke in der XPS und IMFP/EAL von Elektronen . . . .	27
3.5	Schematische Darstellungen von Beamline [134] und Analysechamber . .	28
3.6	Potential und K-Schalen-Spektrum eines diatomischen Moleküls [139] .	30
3.7	Darstellung von Messgeometrie und Intensitätsverlauf bei winkelabhän- giger NEXAFS-Spektroskopie . . . . .	31
3.8	C1s Intensität für C <sub>60</sub> /PEN in Abhängigkeit von Anregungs- und Detek- tionsenergie . . . . .	33
3.9	Für die C1s NEXAFS-Datennormierung verwendete Transmissionskur- ven und Illustration der Normierung nach [144] . . . . .	35
3.10	Zeichnungen zur Herleitung der Bragg-Bedingung und Winkeldefinition in der XRD . . . . .	37
3.11	TD-Spektren von PEN/Au(111) [152] . . . . .	40
3.12	EI-Massenspektren von StDT . . . . .	41
3.13	Skizze zur Definition des Kontaktwinkels (nach [158]) und Beispiele . .	43
4.1	XPS S2p-Daten zur Lokalisierung der SO <sub>x</sub> -Spezies in einer StDT-SAM	50
4.2	XPS S2p-Daten für StDT-SAMs nach Präparation mit und ohne Aus- schluss von Luft . . . . .	51
4.3	C1s NEXAFS-Daten von StDT-SAMs mit Winkelauswertung . . . . .	52
4.4	XPS S2p-Daten für Heizserien an StDT-SAMs . . . . .	54
4.5	Schema zur Transformation von StDT-SAMs durch Heizen und Bestrahlung	55
4.6	TD-Spektren von SAMs verschiedener aromatischer Thiole [90, 109, 132]	55
4.7	Darstellung von typischen Linkermolekülen und QD-Liganden . . . . .	57
4.8	TDS-Daten von TOAB, DDT und Au-NPs auf SiO <sub>2</sub> und Schema . . . .	58
4.9	Photostrommessungen an kombiniertem Glukose/Sarkosin-Sensor . . .	62
4.10	Mikroskopische Aufnahmen von NP/QD-Mustern auf SAMs . . . . .	63
5.1	C1s NEXAFS-Daten von ODT-SAMs auf Gold . . . . .	70
5.2	NEXAFS-Daten von ODT auf Gold mit steigender Strahlenbelastung .	71
5.3	Richtungsaufgelöstes simuliertes C1s NEXAFS-Spektrum für ODT und Winkelverteilung der Resonanzen . . . . .	72

5.4	Darstellung berechneter Subresonanzen in C1s NEXAFS-Spektren von ODT in ausgewählten Energiefenstern, aufgeschlüsselt nach Anregungszentren und Richtungen . . . . .	74
5.5	Visualisierung typischer $R_y^*$ -, $R_z^*$ - und $\sigma_{C-C}^*$ -Orbitale in ODT . . . . .	76
5.6	Simulierter Dichroismus für aufrecht stehendes ODT-Molekül (unter IP)	78
5.7	Simulierter Dichroismus für liegendes ODT-Molekül (unter IP) . . . . .	79
5.8	Simulierter Dichroismus für senkrecht stehendes ODT-Molekül (über IP)	80
5.9	Ermittlung des Tilts und Twists von ODT auf Au(111) auf Basis simulierter Dichroismuskurven . . . . .	82
6.1	XPS-Daten zu GaAs(001)-Substraten . . . . .	87
6.2	LEED-Bilder von GaAs(001)-Oberflächen . . . . .	88
6.3	Wassertropfen auf ODT-modifizierten GaAs(001)- und Au-Oberflächen	89
6.4	Daten zur Charakterisierung von typischen Rückständen auf ODT-modifizierten GaAs-Oberflächen . . . . .	90
6.5	XPS- und NEXAFS-Daten von ODT-SAM auf GaAs(001) . . . . .	91
6.6	XPS- und NEXAFS-Daten von BT(-Derivat)-SAMs auf GaAs(001) . . .	94
6.7	XPS- und NEXAFS-Daten von BT auf GaAs(001) . . . . .	96
6.8	AFM-, NEXAFS- und XRD-Daten zu PEN-Multilagen auf GaAs(001) .	98
6.9	XRD-Daten zu PEN-Multilage auf GaAs(001) . . . . .	99
6.10	NEXAFS-Spektren einer Monolage PEN auf GaAs(001) . . . . .	100
6.11	NEXAFS-Spektren von PEN auf GaAs(001) nach Bestrahlung und Heizen sowie teilweiser Substratpassivierung . . . . .	101

# Abkürzungsverzeichnis

AT .....	( <i>n</i> -)Alkanthiol
DDT .....	1-Dodekanthiol ( $n = 12$ ), CAS-Nr.: 112-55-0
ODT .....	1-Octadekanthiol ( $n = 18$ ), CAS-Nr.: 2885-00-9
BT .....	Benzolthiol (Thiophenol), CAS-Nr.: 108-98-5
CF <sub>3</sub> -BT .....	4-(Trifluoromethyl)thiophenol, CAS-Nr.: 825-83-2
OH-BT .....	4-Hydroxythiophenol (4-Mercaptophenol), CAS-Nr.: 637-89-8
AnT .....	Anthracen-2-thiol, CAS-Nr.: 90590-00-4
BDT .....	Benzoldithiol, CAS-Nr.: 624-39-5
BDMT .....	1,4-Benzoldimethanthiol, CAS-Nr.: 105-09-9
BPT .....	Biphenylthiol, CAS-Nr.: 19813-90-2
BPDT .....	Biphenyl-4,4'-dithiol, CAS-Nr.: 6954-27-4
StDT .....	Stilbendithiol (4,4'-Dimercaptostilben), CAS-Nr.: 614756-39-7
TOAB .....	Tetraoctylammoniumbromid, CAS-Nr.: 14866-33-2
TOPO .....	Trioctylphosphinoxid, CAS-Nr.: 78-50-2
PEN .....	Pentacen, CAS-Nr.: 135-48-8
DCM .....	Dichlormethan (org. Lösemittel)
GOD, SOD ....	Glukose-, Sarkosinoxidase
GMP .....	Guanosinmonophosphat, ein Nukleotid
PDMS .....	Polydimethylsiloxan (ein Silikon)
<hr/>	
HEMT .....	Transistor mit hoher Elektronenbeweglichkeit
HL .....	Halbleiter
LAPS .....	lichtadressierbarer potentiometrischer Sensor
LOC .....	Lab on a Chip
NP .....	Nanopartikel
QD .....	Quantenpunkt
SAM .....	selbstassemblierende Monolage
<hr/>	
AFM .....	Rasterkraftmikroskopie
DFT .....	Dichtefunktionaltheorie
EDX .....	energiedispersive Röntgenspektroskopie
GIXD .....	Röntgendiffraktometrie mit streifendem Einfall
IRS .....	Infrarotspektroskopie
LEED .....	Beugung niederenergetischer Elektronen
μCP .....	Mikrokontaktdruck
NEXAFS .....	Röntgennahkantenabsorptionsspektroskopie
NMR .....	Kernspinresonanz
OMBD .....	organische Molekularstrahlabscheidung
PVD .....	physikalische Gasphasenabscheidung



SEM .....	Rasterelektronenmikroskopie
STM .....	Rastertunnelmikroskopie
StoBe .....	DFT-Code zur Berechnung von NEXAFS-Spektren
QCM / SQM ...	Quarzkristall-Mikrowaage / Schwingquarz-Messtechnik
QMS .....	Quadrupol-Massenspektrometer
TDS .....	Thermodesorptionsspektroskopie
(U)HV .....	(Ultra-)Hochvakuum
XPS .....	Photoelektronenspektroskopie
XRD .....	Röntgenbeugung
<hr/>	
$\alpha$ .....	Winkel zwischen Oberflächennormaler und molekularer Langachse (Aliphaten, <i>Tilt</i> ) bzw. TDM (Aromaten)
$\beta$ .....	Drehwinkel um molekulare Langachse ( <i>Twist</i> )
$\gamma$ .....	Winkel zwischen Normaler der Orbitalebene und Oberflächennormaler
$\theta$ .....	Winkel zwischen einfallendem/ausfallendem Röntgenstrahl und Probenoberfläche (NEXAFS bzw. XRD)
$\alpha_m / \gamma_m / \theta_m$ ..	magischer Winkel (NEXAFS)
$\varphi$ .....	Emissionswinkel (XPS, NEXAFS)
$\phi$ .....	Drehwinkel um Oberflächennormale (XRD)
$\Theta$ .....	(statischer) Kontaktwinkel
$h\nu$ .....	Anregungsenergie (Photonen)
$E_{\text{kin}}$ .....	kinetische Energie (von Elektronen)
BE / $E_B$ .....	Bindungsenergie (XPS)
$d$ .....	Dicke / Abstand zweier Lagen
$d_{\text{eff}}$ .....	effektive Dicke
$d_{\text{nom}}$ .....	nominelle Schicht-/Filmdicke
EAL .....	effektive Attenuierungslänge
EI .....	Elektronenbeschuss
HOMO, LUMO	höchstes besetztes, niedrigstes unbesetztes Molekülorbital
IMFP .....	inelastische mittlere freie Weglänge
IP .....	Ionisationspotential
$m/Z$ .....	Masse-Ladungs-Verhältnis
MoLa, MuLa ..	Monolage, Multilage
$R$ .....	Aufdampftrate
RT, ET .....	Raumtemperatur, erhöhte Temperatur
TDM .....	Übergangsdipolmoment (NEXAFS)
TTR .....	Verhältnis von Thiolat- zu Thiol-assoziiierter XPS-Intensität
<hr/>	
U, FB, AG ....	Universität, Fachbereich, Arbeitsgruppe

In Anlehnung an die englischsprachige Fachliteratur wird als Dezimaltrennzeichen ein Punkt anstatt eines Kommas verwendet. Des Weiteren sind die Bezeichnungen innerhalb von Abbildungen überwiegend in englischer Sprache gehalten.

# Danksagung

---

„Zerrei deine Pläne. Sei klug  
und halte dich an Wunder.“

*Mascha Kalko*

---

An dieser Stelle möchte ich einigen Personen Dank aussprechen für die Unterstützung, die sie mir über die Jahre der Promotionsphase entgegengebracht haben.

**Teamchef** Zuallererst danke ich meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Gregor Witte, der mir die Möglichkeit und den nötigen Raum und die nötige Zeit gegeben hat, diese Forschungsarbeit durchzuführen. Ich danke für die unzhlichen Ideen und Anregungen, den fachlich kompetenten Input, die viele investierte Zeit, das Zurverfügungstellen exzellent ausgerüsteter Labors, die Motivation und Aufmunterung, sowie die vielen Initiativen, die mir aus mancher Sackgasse heraushalfen und neue Wege eröffneten. Weiter richtet sich ein großes Dankeschön an Herrn Prof. Dr. Wolfgang J. Parak für die Erstellung des Zweitgutachtens sowie die Anregung und Begleitung zahlreicher Kooperationen in verschiedenen Projekten. Hier schließt sich unmittelbar ein Dankeschön an die Mitglieder der AG Biophotonik, die stets über kurzen Dienstweg mit Rat, Tat, Chemikalien und Material zur Seite standen. Darüber hinaus ist Marc Riedel und Herrn Prof. Dr. Fred Lisdat von der TH Wildau Dank auszusprechen.

**Sponsoren** Für wissenschaftliche Weiterbildung und finanzielle Förderung sei der DFG Dank ausgesprochen. Sie bot Unterstützung in mehreren Projekten und allem voran im Rahmen des Graduiertenkollegs „Funktionalisierung von Halbleitern“ (GRK 1782). Aus der Mitgliedschaft im Kolleg entsprangen Kontakte, die an verschiedenen Baustellen aktiv zum Gelingen dieser Arbeit beitrugen. Des Weiteren bedanke ich mich beim Helmholtz-Zentrum Berlin für finanzielle Unterstützung.

**Rennstall** Ganz herzlich möchte ich mich bei den Mitgliedern AG MolFk bedanken, die über den gesamten Zeitraum der Forschungsarbeit eine hervorragende Arbeitsatmosphäre bereitstellten und fortwährend mit Herz, Kopf und Hand zu helfen wussten. Ob in regelmäßigen Seminaren, beim gemeinsamen Kuchen- und Eisverzehr, auf krachenden Schtzenfesten, bei spontanen Unterhaltungen im Labor- oder Broflur, bei ausgiebigen Diskussionen auf dem Weg zur und in der Mensa, beim Klagen des Leids durch Erfahrungen im Praktikum, beim folgenreichen Belüften großer Vakuumkammern und Ergründen von Messtechniken; ob eingesperrt in einer großen Halle am Rande Berlins oder an frischer Luft bei sommerlicher Hitze oder winterlicher Kälte ... – stets fühlte ich mich in der Gruppe gut aufgehoben. Im Speziellen sind die schiewtigen Kameraden von Stube 02008 zu nennen, mit denen zusammen jeder Tag aufs Neue attackiert wurde.

**Boxencrew** Im Laufe der Zeit geriet der Zug des Erkenntnisgewinns manches Mal ins Stocken, die Autobahn wandelte sich in einen holprigen Feldweg und ich gelang in einen Kreisverkehr ohne Ausfahrt. Gerade in diesen Zeiten wusste ich mich der Begleitung vieler lieber Menschen sicher. Da sei zum einen die Studierenden-BigBand Marburg zu nennen, die mir außerhalb des Büroalltags durch Musik und Freundschaften eine Tankstelle für Inspiration darbot, zum anderen die Schar der Volleyballer, die auf ihre Art schlagfertig auf Herausforderungen zu antworten wussten. Nicht zu vergessen sind langjährige Studienkollegen, zahlreiche musikalische Weggefährten, die Heimatgeber in der Eisenstraße und natürlich meine Familie. Sie hat die Grundlagen dafür geschaffen, überhaupt den bis hierhin gegangenen Weg einzuschlagen, und mir die ganze Distanz über treu zur Seite gestanden.

**Streckenpersonal** Des Weiteren ist an der Stelle dem technischen Hilfswerk Dank auszusprechen. Danke Google, Wikipedia, NIST, YouTube und Mensa für Versorgung mit wissenschaftlichen und allerlei sonstigen Inhalten! Für das besondere Esswas, gute Worte und großzügige Tütenfüllung zu abendlicher Stunde, eine schier unendliche Kuchenauswahl und schmackhafte Abkühlung zu warmer Jahreszeit spreche ich der Konditorei Klingelhöfer ein herzliches Dankeschön aus.

Zu guter Letzt richtet sich ein herzlicher Dank an meine liebe Friederike für ihre tatkräftige Unterstützung und Begleitung, ausgiebige Motivation zu jeglicher Stunde, ihren Glauben und das Mich-Aushalten im Verlauf der letzten Monate.

So hebe ich meinen Kelch mit dem mir vom Zufall darin gelassenen Inhalt und skandiere:

– Vielen Dank! –

# Wissenschaftlicher Werdegang

Der wissenschaftliche Werdegang enthält persönliche Daten und ist deshalb nicht Bestandteil der elektronischen Veröffentlichung.



# Liste der Publikationen

J. Völkner, M. Klues und G. Witte. „Assignment of NEXAFS Resonances in Alkanethiols and Their Implication on the Determination of Molecular Orientation of Aliphatic SAMs“. *J. Phys. Chem. C* **122** (2018), S. 16810–16820.

J. Völkner und G. Witte. „Structure and thermal stability of stilbenedithiol SAMs on Au(111)“. *Phys. Status Solidi A* **215** (2018), S. 1700859.

O. M. Abdelmunem, K. I. Hassan, J. Völkner, M. Mikulies, K. I. Gries und J. C. Balzer. „Photoconductive LT-GaAs Terahertz Antennas: Correlation Between Surface Quality and Emission Strength“. *J Infrared Milli Terahz Waves* **38** (2017), S. 574–582.

P. Hirschle, T. Preiß, F. Auras, A. Pick, J. Völkner, D. Valdeperez, G. Witte, W. J. Parak, J. O. Rädler und S. Wuttke. „Exploration of MOF nanoparticles sizes using various physical characterization methods – Is what you measure what you get?“. *CrystEngComm* **18** (2016), S. 4359–4368.

N. Sabir, N. Khan, J. Völkner, F. Widdascheck, P. del Pino, G. Witte, M. Riedel, F. Lisdat, M. Konrad und W. J. Parak. „Photo-electrochemical Bioanalysis of Guanosine Monophosphate Using Coupled Enzymatic Reactions at a CdS/ZnS Quantum Dot Electrode“. *Small* **11** (2015), S. 5844–5850.

L. Aguilera, J. Völkner, A. Labrador und A. Matic. „The effect of lithium salt doping on the nanostructure of ionic liquids“. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17** (2015), S. 27082–27087.